



Escola Politècnica Superior
d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

PROJECTE FI DE CARRERA

TÍTOL: ESTUDI D'UNA EQUACIÓ D'ESTAT QUÍNTICA PER A DETERMINAR PROPIETATS TERMODINÀMIQUES DE SUBSTÀNCIES PURES: APLICACIÓ A FLUIDS REFRIGERANTS PURS.

AUTOR: ALEJANDRO GONZÁLEZ ESCOFET

ESPECIALITAT: PROJECTE FINAL DE CARRERA D'ENGINYERIA TÈCNICA INDUSTRIAL ESPECIALITAT MECÀNICA

ESCOLA: EPSEVG

DIRECTOR: Dr. JAUME MIQUEL MASALLES

DEPARTAMENT: MECÀNICA DE FLUIDS (729)

DATA: 25 de juny de 2012

TÍTOL: ESTUDI D'UNA EQUACIÓ D'ESTAT QUÍNTICA PER A DETERMINAR PROPIETATS TERMODINÀMIQUES DE SUBSTÀNCIES PURES: APLICACIÓ A FLUIDS REFRIGERANTS.

COGNOMS: GONZÁLEZ ESCOFET

NOM: ALEJANDRO

TITULACIÓ: ENGINYERIA TÈCNICA INDUSTRIAL

ESPECIALITAT: MECÀNICA

PLA: 1995

DIRECTOR: Dr. JAUME MIQUEL MASALLES

DEPARTAMENT: MECÀNICA DE FLUIDS (729)

QUALIFICACIÓ DEL PFC

Descriptiva:

Numèrica:

TRIBUNAL

PRESIDENT

SECRETARI

VOCAL

Noms:

Signatures:

DATA DE LECTURA:

Aquest Projecte té en compte aspectes mediambientals: ■ Sí □ No

PROJECTE FI DE CARRERA

RESUM (màxim 50 línies)

En aquest projecte fi de carrera s'estudia l'equació d'estat quíntica de Koziol (2008) i es compara amb el comportament de tres equacions cúbiques d'estat. Les eines de partida per l'estudi van ser l'article original de l'equació d'estat [7] i un altre article tècnic de Pino-Forero-Velásquez (2010) [8] on feien una avaluació d'aquesta equació d'estat. Partint d'aquests dos articles es comença l'estudi de l'equació quíntica per tal d'entendre-la i de poder elaborar un mètode de resolució eficient per cercar el factor de compressibilitat (i el volum específic) de la fase líquida i la fase vapor o la fase gas. En l'article tècnic de Pino-Forero i Velásquez [8], es recomana cercar totes les solucions de la quíntica de Koziol i analitzar dites solucions en base al criteri que la fase estable és aquella que té la fugacitat o el coeficient de fugacitat més baix. En aquest projecte es proposa un mètode directe i més eficient i entenedor per a cercar les solucions amb sentit físic del factor de compressibilitat de la quíntica de Koziol, concretament s'usa el mètode de Newton-Raphson amb valors inicials adients del factor de compressibilitat de la fase vapor o gas i de la fase líquida. Una vegada obtingudes les solucions de Z pel vapor o pel gas i pel líquid, es comprova si tenen sentit físic aplicant el criteri d'estabilitat mecànica: $(\partial P / \partial v)_T < 0$. Finalment per a veure quina és la fase estable entre les solucions del líquid i del vapor es mira la que té coeficient de fugacitat més baix, sent aquesta la fase estable i l'altra és la metaestable. Aquest mètode s'ha usat satisfactòriament en tots els càlculs al llarg de projecte.

Per tal de poder comparar les prediccions de l'equació d'estat quíntica de Koziol amb les equacions d'estat cúbiques, es va partir d'un full de càlcul inicial [1] que calculava el factor de compressibilitat (Z), el volum específic (v) i la pressió de saturació amb l'equació d'estat de Peng-Robinson. Aquest mateix full de càlcul es va tenir que modificar per incorporar les equacions d'estat de Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama. Pel que fa a l'equació d'estat de Koziol no es disposava de cap full MS-Excel de partida i per tant es va tenir que fer partint des de zero.

Una vegada teníem tots els fulls de càlcul MS-Excel de les equacions d'estat es va començar a fer l'estudi de les propietats de saturació per alguns fluids, concretament dels que disposaven paràmetres de l'equació de Koziol, donats en el seu article [7].

Després de fer l'estudi de les propietats saturació amb algunes substàncies (polars com l'aigua i el metanol i no-polars com el metà i pentà), varem pensar que podíem ampliar l'estudi a tot el ventall de temperatures i pressions per tal d'observar com es comportava l'equació d'estat quíntica de Koziol enfront les cúbiques de Peng-Robinson i Patel-Teja-Valderrama en totes les tres fases (líquida, vapor i fase gas).

Un cop realitzat aquest estudi, es volia ampliar el estudi estudiant un altre tipus de substàncies que en el article de Koziol no se'ls hi donava massa importància: els fluids refrigerants.

Per poder fer aquest estudi, es va tenir que elaborar un full de càlcul MS-Excel per tal de poder obtenir els paràmetres de l'equació d'estat quíntica de Koziol. Després d'idear el mètode per poder obtenir els paràmetres per a qualsevol substància i programar-ho en un full MS-Excel, es va comprovar la seva fiabilitat per alguns fluids, re-calculant els seus paràmetres amb el software elaborat i comparant-los amb els corresponents de l'article original [7]. En veure que els resultats eren bons, es va començar a estudiar com es comportaven aquests paràmetres si es variés el punt de saturació de referència (T_0 i P_0) que es necessita per a la seva obtenció. Per una mateixa substància, i amb paràmetres obtinguts a diferents T_0 es va estudiar el comportament de les propietats de saturació. Aquest estudi es va realitzar en diverses substàncies.

Realitzades aquestes tasques es va començar a calcular paràmetres amb el full de càlcul MS-Excel per tal de tenir els paràmetres d'alguns fluids refrigerants i poder realitzar el mateix estudi que amb els fluids que es tenen els paràmetres tabulats en l'article original de Koziol [7], però aquesta vegada es faria amb noves substàncies: fluids refrigerants purs. S'ha de comentar que alguns dels fluids refrigerants purs estudiats surten en el Reglament de Seguretat per Instal·lacions Frigorífiques vigent (2011) [6].

Per últim es realitza un estudi del comportament d'aquestes mateixes equacions d'estat a l'hora de predir entalpies i entropies de vapor i de líquid saturat i entalpies de vaporització. Tot això es fa mitjançant fulls de càlcul MS-Excel que s'han elaborat en el projecte per les equacions d'estat cúbiques de Peng-Robinson i Patel-Teja-Valderrama i per l'equació d'estat quíntica de Koziol.

Finalment comentar que els aspectes medioambientals tinguts en compte en la realització d'aquest projecte han estat els fluids refrigerants purs seleccionats en fer l'estudi: S'han seleccionat i estudiat refrigerants que contenen exclusivament hidrogen, fluor i carboni (HFCs). Els refrigerants CFCs i HCFCs contenen clor, el qual és un dels principals causants que contribueix a l'esgotament de la capa d'ozó, i per tant no s'han estudiat en aquest projecte.

Paraules clau (màxim 10):

1. EQUACIÓ D'ESTAT	2. QUÍNTICA	3. PROPIETATS	4. TERMODINÀMIQUES
5. SUBSTÀNCIA PURA	6. FLUIDS	7. REFRIGERANTS	8. EQUACIÓ CÚBICA
9. ENTALPIA	10. ENTROPIA		

INDEX

MEMORIA (Format Paper i Electrònic)

	Pàg
1.- Introducció i Objectius del Projecte	1
1.1.- Introducció i motivacions del projecte	3
1.2.- Objectius del projecte	3
1.2.1.- Objectiu general.....	3
1.2.2.- Objectius Particulars.....	4
1.3.- Distribució temporal.....	5
2.- Generalitats i Classificació de les equacions d'estat	7
2.1.- Què és una equació d'estat?	9
2.2.- Equacions d'estat: una mica d'història	9
2.3.- Classificació de les Equacions d'estat.....	15
2.4.- Propietats de saturació.....	16
2.5.- Diagrames d'estat.....	17
2.5.1.- Fases en un diagrama d'estat P-v-T i en un diagrama d'estat P-v	17
3.- Equacions d'estat cúbiques	19
3.1.- Origen de les equacions cúbiques	21
3.2.- Equació de Peng-Robinson (1976).....	21
3.3.- Equació de Patel-Teja (1982).....	23
3.4.- Equació d'estat de Patel-Teja-Valderrama (1990).....	26
3.5.- Interpretació física de les solucions d'una equació cúbica d'estat en un diagrama P-v....	29
4.- Equació d'estat quàntica de Koziol (2008)	31
4.1.- Introducció.....	33
4.2.- Formulació matemàtica de l'equació d'estat de Koziol.....	33
4.3.- Manera d'obtenir els paràmetres de l'equació d'estat de Koziol.....	34
4.4.- Metodologia proposada per Pino, Forero i Velásquez (2010).....	35
5.-Estudi de l'equació quàntica per a predir propietats de saturació i comparació amb les equacions cúbiques per a substàncies de l'article original	39
5.1.- Estudi de l'equació d'estat quàntica de Koziol.....	41
5.2.- Substàncies estudiades.....	50
5.3.- Resultats de l'estudi.....	50
5.3.1.- Predicció de la pressió de saturació.....	50
5.3.1.1.- Aigua.....	51
5.3.1.2.- Metà.....	53
5.3.1.3.- n-Pentà.....	55
5.3.1.4.- Metanol.....	57

5.3.2.- Predicció del volum del vapor saturat.....	58
5.3.2.1.- Aigua.....	58
5.3.2.2.- Metà.....	60
5.3.2.3.- n-Pentà.....	62
5.3.2.4.- Metanol.....	64
5.3.3.- Predicció del volum del líquid saturat.....	66
5.3.3.1.- Aigua.....	66
5.3.3.2.- Metà.....	68
5.3.3.3.- n-Pentà.....	70
5.3.3.4.- Metanol.....	72

6.-Estudi de l'equació quíntica en la zona del líquid sub-refredat,vapor sobreescalfat i fase gas i comparació amb les equacions cúbiques..... 75

6.1.- Introducció.....	77
6.2.- Fase líquida, vapor o supercrítica	77
6.2.1.-Aigua.....	78
6.2.2.- n-Pentà.....	83
6.2.3.- Metà.....	86

7.-Determinació dels paràmetres de l'equació quíntica. Estudi de la influència del punt de saturació base (T0, P0) en la predicció de la corba de saturació..... 89

7.1.- Comparatives de paràmetres.....	91
7.2.-Tendències de paràmetres a diferents T0 per l'aigua.....	92
7.3.- Prediccions de la corba de saturació amb paràmetres a diferents T0 per l'aigua.....	95
7.3.1.- Predicció de la pressió de saturació.....	95
7.3.2.- Predicció del volum del vapor saturat	96
7.3.3.- Predicció del volum del líquid saturat.....	97

8.- Aplicació de l'equació quíntica a fluids refrigerants purs: Determinació dels paràmetres de l'equació d'estat..... 99

9.- Estudi de la predicció de les propietats de saturació i propietats termodinàmiques amb l'equació quíntica per a diversos fluids refrigerants purs, i comparació amb les equacions d'estat cúbiques.....103

9.1.- Predicció de les propietats de saturació per a fluids refrigerants.....	105
9.1.1.- Fluid refrigerant R-134a.....	105
9.1.2.- Fluid refrigerant R-32.....	107
9.2.- Predicció de les propietats de saturació en fluids refrigerants per un altre T0.....	108
9.2.1.- Fluid Refrigerant R-134a a una T0 = 250K.....	108
9.2.2.- Fluid Refrigerant R-32 a una T0 = 245K.....	110
9.2.3.Taula resum de les millors temperatures T0 pels paràmetres dels diferents refrigerants..	111
9.2.4.Taula resum dels paràmetres dels refrigerants per a les millors temperatures T0.....	112
9.3. Predicció de les propietats termodinàmiques en la fase líquida, vapor i supercrítica dels fluids refrigerants.....	112

9.3.1.- Fluid Refrigerant R-134a.....	112
9.3.2.- Fluid Refrigerant R-32.....	114

10.- Estudi de la predicció de l'entalpia i l'entropia del vapor i del líquid saturats i l'entalpia de vaporització 117

10.1.- Establiment de l'estat de referència per les substàncies estudiades.....	119
10.2.- Estudi de la predicció de l'entalpia i l'entropia del vapor i del líquid saturats i l'entalpia de vaporització per a diferents substàncies i equacions d'estat.....	120

11.-Aspectes mediambientals dels fluids refrigerants..... 131

12.- Conclusions i treball futur..... 137

13.- Bibliografia.....141

ANNEXES (Format Electrònic)

ANNEX A.1.- Alguns conceptes fonamentals de termodinàmica.

ANNEX A.2.- Característiques de les funcions d'estat i propietats matemàtiques de les derivades parcials.

ANNEX A.3.- Equacions fonamentals de la termodinàmica i relacions de Maxwell.

ANNEX A.4.- Concepte de fugacitat i coeficient de fugacitat. Condició d'equilibri líquid-vapor en una substància pura.

ANNEX A.5.- Equacions cúbiques d'estat de van der Waals (1873), Peng-Robinson (1976), Patel-Teja (1982) i Patel-Teja-Valderrama (1990).

ANNEX A.6.- Equació d'estat quíntica de Koziol (2008).

ANNEX A.7.- Solució analítica d'una equació cúbica.

ANNEX A.8.- Mètode de Newton-Raphson pel càlcul de les arrels d'una funció no-lineal d'una variable.

ANNEX A.9.- Càlcul de la temperatura de Boyle a partir dels paràmetres de l'equació d'estat quíntica de Koziol.

ANNEX A.10.- Mètode per a determinar els paràmetres de l'equació d'estat quíntica de Koziol (2008).

ANNEX A.11.- Càlcul de canvis d'entalpia i canvis d'entropia en substàncies reals fent ús d'equacions d'estat.

ANNEX A.12.- Expressions de les discrepàncies d'entalpia i d'entropia amb les equacions d'estat usades en aquest PFC.

ANNEX A.13.- Entalpies i entropies absolutes d'una substància fent ús d'equacions d'estat.

ANNEX A.14.- Recull de fulls de càlcul Excel desenvolupats i usats en aquest PFC

ANNEX A.15.- Taules i gràfics de resultats de les substàncies estudiades en aquest PFC.

ANNEX A.16.- RSIF-2011: Reglament de Seguretat per Instal·lacions Frigorífiques.

ANNEX A.17.- Recull dels principals articles usats en aquest PFC.

ÍNDIX DE FIGURES

FIGURA	Pàg
Figura 2.1.- Classificació de les equacions d'estat més significatives.....	15
Figura 2.2.-Diagrama d'estat tridimensional (superfície P-v-T)d'una substància pura.....	18
Figura 2.3.- Diagrama d'estat P-v d'una substància pura.....	18
Figura 3.1. Interpretació física de les solucions d'una equació cúbica d'estat en el volum específic (v) en un diagrama P-v	29
Figura 5.1.- Arrels de l'equació d'estat obtingudes amb aplicatiu d'internet.....	45

ÍNDIX DE GRÀFIQUES

GRÀFICA	Pàg
Gràfic 5.1.Gràfic P-T. Predicció de la Pressió de Saturació (aigua).....	51
Gràfic 5.2.Gràfic Error - T. Predicció de la Pressió de Saturació(aigua).....	51
Gràfic 5.3.Gràfic P-T. Predicció de la Pressió de Saturació NIST (metà).....	53
Gràfic 5.4.Gràfic Error- T. Predicció de la Pressió de Saturació (metà).....	53
Gràfic 5.5.Gràfic P-T. Predicció de la Pressió de Saturació (n-Pentà).....	55
Gràfic 5.6.Gràfic Error- T. Predicció de la Pressió de Saturació (n-Pentà).....	55
Gràfic 5.7.Gràfic P-T. Predicció de la Pressió de Saturació (metanol).....	57
Gràfic 5.8.Gràfic Error- T. Predicció de la Pressió de Saturació (metanol).....	57
Gràfic 5.9.Gràfic V-T. Predicció del volum del vapor (aigua).....	58
Gràfic 5.10.Gràfic Error- T. Predicció del volum del vapor saturat (aigua).....	59
Gràfic 5.11.Gràfic V-T. Predicció del volum del vapor saturat (metà).....	60
Gràfic 5.12.Gràfic Error- T. Predicció del volum del vapor saturat (metà).....	60
Gràfic 5.13.Gràfic V-T. Predicció del volum del vapor saturat (n-pentà).....	62
Gràfic 5.14.Gràfic Error- T. Predicció del volum del vapor saturat NIST (n-pentà).....	62
Gràfic 5.15.Gràfic V-T. Predicció del volum del vapor saturat (metanol).....	64
Gràfic 5.16.Gràfic Error- T. Predicció del volum del vapor saturat (metanol).....	64
Gràfic 5.17.Gràfic V-T. Predicció del volum del líquid saturat (aigua).....	66
Gràfic 5.18.Gràfic Error- T. Predicció del volum del líquid saturat (aigua).....	66
Gràfic 5.19.Gràfic V-T. Predicció del volum del líquid saturat (metà).....	68
Gràfic 5.20.Gràfic Error- T. Predicció del volum del líquid saturat (metà).....	68
Gràfic 5.21.Gràfic V-T. Predicció del volum del líquid saturat (n-pentà).....	70
Gràfic 5.22.Gràfic % error- T. Predicció del volum del líquid saturat (n-pentà).....	70
Gràfic 5.23.Gràfic V-T. Predicció del volum del líquid saturat (metanol).....	72
Gràfic 5.24.Gràfic % error- T. Predicció del volum del líquid saturat (metanol).....	72
Gràfica 6.1. Dispersió d'errors pel volum del vapor (aigua).....	78
Gràfica 6.2. Dispersió d'errors pel volum del líquid (aigua).....	78
Gràfica 6.3. Dispersió d'errors pel volum del fluid supercrític (aigua).....	79
Gràfica 6.4. Errors per tot el rang de pressions a 400K (aigua).....	79
Gràfica 6.5. Errors per tot el rang de pressions a 550K (aigua).....	80
Gràfica 6.6. Errors per tot el rang de pressions a 645K (aigua).....	80
Gràfica 6.7. Errors per tot el rang de pressions a 850K (aigua).....	81
Gràfica 6.8. Errors per tot el rang de pressions a 1000K (aigua).....	81
Gràfica 6.9. Errors per tot el rang de pressions i temperatures (aigua).....	82
Gràfica 6.10. Dispersió d'errors per tot el rang de pressions i temperatures (aigua).....	82
Gràfica 6.11. Dispersió d'errors pel volum del vapor (n-pentà).....	83
Gràfica 6.12. Dispersió d'errors pel volum del líquid (n-pentà).....	83
Gràfica 6.13. Dispersió d'errors pel volum en la zona supercrítica (n-pentà).....	84
Gràfica 6.14. Errors per tot el rang de pressions i temperatures (n-pentà).....	84
Gràfica 6.15. Dispersió d'errors per tot el rang de pressions i temperatures (n-pentà).....	85
Gràfica 6.16. Dispersió d'errors pel volum del vapor (metà).....	86
Gràfica 6.17. Dispersió d'errors pel volum del líquid (metà).....	86
Gràfica 6.18. Dispersió d'errors pel volum en la zona supercrítica (metà).....	87
Gràfica 6.19. Errors per tot el rang de pressions i temperatures (metà).....	87
Gràfica 7.1. Tendència paràmetre Ω_a	92
Gràfica 7.2. Tendència paràmetre Ω_b	92

GRÀFICA	Pàg
Gràfica 7.3. Tendència paràmetre m_0	93
Gràfica 7.4. Tendència paràmetre m_1	93
Gràfica 7.5. Tendència paràmetre m_2	93
Gràfica 7.6. Tendència paràmetre γ	94
Gràfica 7.7. Tendència paràmetre δ	94
Gràfica 7.8. Tendència paràmetre ε	94
Gràfica 7.9. Pressió de saturació a 375K enfront 400K.....	95
Gràfica 7.10. Pressió de saturació a 450K enfront 400K.....	96
Gràfica 7.11. Volum vapor saturat a 375K enfront 400K.....	96
Gràfica 7.12. Volum vapor saturat a 450K enfront 400K.....	97
Gràfica 7.13. Volum líquid saturat a 375K enfront 400K.....	97
Gràfica 7.14. Volum líquid saturat a 450K enfront 400K.....	98
Gràfica 9.1. Pressió de saturació del R-134a $T_0 = 240K$	105
Gràfica 9.2. volum del vapor saturat del R-134a $T_0 = 240K$	106
Gràfica 9.3. volum del líquid saturat del R-134a $T_0 = 240K$	106
Gràfica 9.4. Pressió de saturació del R-32 $T_0 = 240K$	107
Gràfica 9.5. volum del vapor saturat del R-32 $T_0 = 240K$	107
Gràfica 9.6. volum del líquid saturat del R-32 $T_0 = 240K$	108
Gràfica 9.7. Pressió de saturació del R-32 $T_0 = 250K$	108
Gràfica 9.8. Volum del vapor saturat del R-32 $T_0 = 250K$	109
Gràfica 9.9. Volum del líquid saturat del R-32 $T_0 = 250K$	109
Gràfica 9.10. Pressió de saturació del R-32 $T_0 = 245K$	110
Gràfica 9.11. Volum del vapor saturat del R-32 $T_0 = 245K$	110
Gràfica 9.12. Errors predictius volum generats per totes equacions d'estat. R-32 $T_0 = 245K$..	111
Gràfica 9.13. Dispersió d'errors en la predicció del volum del vapor. R-134a.....	112
Gràfica 9.14. Dispersió d'errors en la predicció del volum del líquid. R-134a.....	113
Gràfica 9.15. Dispersió d'errors en la predicció del volum en la zona supercrítica. R-134a.....	113
Gràfica 9.16. Errors predictius del volum generals per totes les equacions d'estat. R-134a.....	114
Gràfica 9.17. Dispersió d'errors en la predicció del volum del vapor. R-32.....	114
Gràfica 9.18. Dispersió d'errors en la predicció del volum del líquid. R-32.....	115
Gràfica 9.19. Dispersió d'errors en la predicció del volum en la zona supercrítica. R-32.....	115
Gràfica 9.20. Errors predictius del volum generals per totes les equacions d'estat. R-32.....	116
Gràfica 10.1. Errors relatius predicció de l'entalpia del vapor saturat l'aigua a $T_0 = 400K$	120
Gràfica 10.2 Errors relatius predicció de l'entalpia del líquid saturat l'aigua a $T_0 = 400K$	120
Gràfica 10.3 Errors relatius de predicció d'entropies del vapor saturat l'aigua $T_0 = 400K$	121
Gràfica 10.4 Errors relatius de predicció d'entropies del líquid saturat l'aigua a $T_0 = 400K$	121
Gràfica 10.5 Errors relatius predicció d'entalpies de vaporització l'aigua a $T_0 = 400K$	122
Gràfica 10.6 Errors relatius de predicció d'entalpies de vapor per el CO_2 a $T_0 = 216,6K$	122
Gràfica 10.7 Errors relatius de predicció d'entalpies del líquid saturat el CO_2 a $T_0 = 216,6K$..	123
Gràfica 10.8 Errors relatius predicció d'entropies del vapor saturat per el CO_2 $T_0 = 216,6K$	123
Gràfica 10.9 Errors relatius predicció d'entropies del líquid saturat pel CO_2 . a $T_0 = 216,6K$	124
Gràfica 10.10 Errors relatius predicció de l'entalpia de vaporització pel CO_2 $T_0 = 216,6K$	124
Gràfica 10.11 Entalpia de vap. pel CO_2 predita amb diferents equacions d'estat $T_0 = 216,6K$..	125
Gràfica 10.12 Entalpia de vaporització pel CO_2 del article original de Koziol (2008).....	125
Gràfica 10.13 Errors predictius d'entalpies de vapor saturat pel R-134a $T_0 = 240K$	128
Gràfica 10.14 Errors predictius d'entalpies del líquid saturat pel R-134 $T_0 = 240K$	128
Gràfica 10.15 Errors predictius d'entropies del vapor saturat pel R-134a $T_0 = 240K$	129
Gràfica 10.16 Errors predictius d'entropies del líquid saturat pel R-134a $T_0 = 240K$	129
Gràfica 10.17 Errors predictius de l'entalpia de vaporització pel R-134a $T_0 = 240K$	130

ÍNDIX DE TAULES

TAULA	Pàg
Taula 4.1.- Exemple per seleccionar fugacitats.....	37
Taula 4.2.- Exemple selecció dels factors de compressibilitat.....	37
Taula 5.1.- Taula de dades del article original de Koziol.....	43
Taula 5.2.- Taula de dades del article original de Koziol.....	44
Taula 5.3.- Newton Rapshon per la fase Vapor.....	45
Taula 5.4.- Newton Rapshon per la fase Líquida.....	46
Taula 5.5. - Taula on es mostren els valors dels paràmetres i termes de l'equació quíntica.....	47
Taula 5.6.- Taula on es mostren les dades de la correlació de Lee-Kesler.....	48
Taula 5.7.- Errors absoluts de la pressió saturació per l'aigua.....	49
Taula 5.8.- Errors absoluts de la pressió de saturació en el metà.....	52
Taula 5.9. Errors absoluts de la pressió de saturació per el n-pentà.....	54
Taula 5.10. Errors absoluts de la pressió de saturació pel metanol.....	56
Taula 5.11. Errors absoluts del volum del vapor saturat per l'aigua.....	58
Taula 5.12. Errors absoluts del volum del vapor saturat pel metà.....	59
Taula 5.13. Errors absoluts del volum del vapor saturat per n-pentà.....	61
Taula 5.14. Errors absoluts del volum del vapor saturat pel metanol.....	63
Taula 5.15. Errors absoluts del volum del líquid saturat per l'aigua.....	65
Taula 5.16. Errors absoluts del volum del líquid saturat per l'aigua.....	67
Taula 5.17. Errors absoluts del volum del líquid saturat pel n-pentà.....	69
Taula 5.18. Errors absoluts del volum del líquid saturat pel metanol.....	71
Taula 5.19 Errors relatius alhora de predir el volum del líquid saturat pel metanol.....	73
Taula 7.1.. Paràmetres de Koziol, originals enfront calculats.....	91
Taula 7.2.. Paràmetres de Koziol per l'aigua calculats a diferents temperatures.....	92
Taula 8.1. Dades del punt de saturació extrems del NIST.....	101
Taula 8.2. Dades del punt crític extrems del NIST.....	102
Taula 8.3. Paràmetres de Koziol per fluids refrigerants.....	102
Taula 9.1. Taula resum de les millors T0.....	111
Taula 9.2. Taula dels paràmetres més recomanables per als fluids refrigerants.....	112
Taula 10.1.Comparació d'entalpies, entropies i entalpies de vaporització per l'aigua.....	119
Taula 10.2. Comparació d'entalpies, entropies i entalpies de vaporització CO2.....	119
Taula 10.3. Comparació d'entalpies, entropies i entalpies de vaporització pel R-134a.....	119
Taula 10.4. Entropia del vapor, errors relatius i errors relatius en valor absolut pel R-134a a T0= 240.....	126
Taula 10.5.Entalpies del vapor, errors relatius i errors relatius en valor absolut pel R-134a a T0= 240K.....	126
Taula 10.6. Entalpies del líquid, errors relatius i errors relatius en valor absolut pel R-134a a T0= 240K.....	126
Taula 10.7. Entropia del vapor, errors relatius i errors relatius en valor absolut pel R-134a a T0= 240K.....	127
Taula 10.8. Entropia del líquid, errors relatius i errors relatius en valor absolut pel R-134a a T0= 240K.....	127
Taula 10.9. Entalpies vaporització, errors relatius i errors relatius en valor absolut pel R-134a a T0= 240K.....	127
Taula 11.1. Taula de grups seguretat de seguretat dels refrigerants extreta del reglament de seguretat en instal·lacions frigorífiques.....	134
Taula 11.2. Taula de grups seguretat de seguretat dels refrigerants extreta del reglament de seguretat en instal·lacions frigorífiques.....	135

1.- INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS DEL PROJECTE

1. INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS DEL PROJECTE

1.1. Introducció i motivacions del projecte

Aquest projecte sorgeix a partir de la necessitat de conèixer el comportament de diferents fluids, ja que aquestes substàncies es troben molt presents en la nostra vida quotidiana. En el nostre tarannà diari observem una gran varietat de màquines o mecanismes que utilitzen tot tipus de fluids per a realitzar diferents tipus de tasques, com poden ser de refrigeració o transmissió de forces entre d'altres.

Així doncs, a l'hora de desenvolupar qualsevol eina que precisi d'algun fluid és de vital importància conèixer i saber predir, amb més o menys exactitud, el seu comportament davant les condicions que aquesta eina el sotmetrà. D'aquesta forma podrem seleccionar el fluid més adequat en cada cas.

Degut aquesta necessitat, sorgeixen diferents equacions d'estat de predir les propietats termodinàmiques de les substàncies pures o fluids (en estat gasós, vapor o líquid), entre les quals en aquest projecte estudiarà quatre d'elles: L'equació cúbica de Peng-Robinson (1976) [10], l'equació cúbica de Patel-Teja (1982) [11], l'equació cúbica de Patel-Teja-Valderrama (1990) [12], i per últim una equació quíntica que va sorgir l'any 2008 de la mà de Antoni Koziol [7].

Per tal de dur a terme l'estudi del projecte ens ajudem d'un software, concretament el MS-Excel. Aquest software ens permetrà programar una sèrie de fulls de càlcul, automatitzant la predicció de propietats termodinàmiques de les substàncies. S'ha partit d'un full de càlcul base del llibre Elliot-Lira [1] on hi havia programada l'equació d'estat de Peng-Robinson i permetia calcular els factors de compressibilitat (Z) i els volums específics (v) en fase gas, vapor i líquida i la pressió de saturació. A partir d'aquí s'ha adaptat aquest full de càlcul per a fer prediccions amb les altres equacions cúbiques estudiades en aquest PFC i després s'han elaborat fulls de càlcul específics per a l'equació quíntica de Koziol, d'entre els quals cal destacar el full de càlcul d'avaluació de la temperatura de Boyle i el full de càlcul d'avaluació dels paràmetres de l'equació de Koziol per a substàncies no reportades en l'article original.

Pel que fa a les motivacions, he de comentar que en un principi tenia al cap un altre tipus de projecte més típic per la titulació que he estudiat, però degut a diferents qüestions no es va tirar endavant. Després de consultar amb alguns professors vaig arribar al despatx del Dr. Jaume Miquel Masalles, que em va proposar aquest tema per a realitzar el PFC. Després de recordar una mica el temari de tercer quadrimestre d' "*Enginyeria Tèrmica I*" [21] vaig adonar-me que era un tema amb una gran importància que no havia acabat d'assolir. Així que, tot i la complexitat del tema, vaig decidir tirar endavant i aprendre tots aquests coneixements de gran importància pel disseny i funcionament de qualsevol maquinaria o bé instal·lació industrial on intervinguin fluids.

1.2. Objectius del projecte

1.2.1. Objectiu general

Aquest projecte té per objectiu estudiar l'equació d'estat quíntica proposada per Antoni Koziol l'any 2008 [7] per a determinar propietats termodinàmiques de substàncies pures. L'autor

presenta en el seu article els paràmetres de la nova equació d'estat per a 50 substàncies pures, incloent fluids lleugers (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , SO_2), substàncies no polars (hidrocarburs), i substàncies polars (alcohols, amoníac i aigua). L'estudi que es pretén fer se centra en la predicció de les propietats de saturació (pressió de saturació, volum del líquid saturat i del vapor saturat), entalpies de vaporització i volums específics en la regió del líquid comprimit, vapor sobreescalfat i en la zona de la fase gas, per a diferents substàncies estudiades en l'article original, comparant amb els valors predits amb els valors experimentals. Aquest mateix estudi també es fa amb les equacions d'estat cúbiques de Peng-Robinson (PR), i Patel-Teja (PT) o Patel-Teja-Valderrama (PTV) per a comparar la capacitat de predicció de l'equació quíntica envers a les equacions cúbiques. Finalment s'aplica l'equació d'estat quíntica de Koziol a diferents fluids refrigerants purs, alguns d'ells esmentats en el nou Reglament de Seguretat per a Instal·lacions Frigorífiques (2011) [6]. Per la qual cosa s'elabora un full de càlcul MS-Excel per a determinar els paràmetres de l'equació d'estat quíntica per aquests fluids refrigerants (no estudiats en l'article original) i després s'estudia el comportament de l'equació d'estat quíntica per a la predicció de propietats termodinàmiques d'aquests fluids refrigerants.

1.2.2. Objectius particulars

- Cercar informació dels paràmetres característics: Pes molecular (PM), temperatura crítica (T_c), pressió crítica (P_c), volum crític (V_c), temperatura normal d'ebullició (T_b), temperatura de congelació (T_f), factor acèntric (ω), temperatura de Boyle (T_B) i dades experimentals de propietats termodinàmiques (Propietats de saturació, entalpia de vaporització, propietats del líquid comprimit, propietats del vapor sobreescalfat i propietats de la fase gas) de diferents substàncies considerades en l'estudi original de l'equació d'estat quíntica i pels fluids refrigerants purs considerats per l'estudi específic en aquest treball.
- Estudiar algunes equacions cúbiques d'estat (equació de Peng-Robinson, equació de Patel-Teja o Patel-Teja-Valderrama) i elaborar un full de càlcul MS-Excel per a poder calcular el factor de compressibilitat (Z) i el volum específic (v) de la fase gas, vapor o líquida especificada la pressió (P) i la temperatura (T) d'una determinada substància. Elaborar un full de càlcul MS-Excel per a poder cercar la pressió de saturació i el volum de líquid i vapor saturat d'una determinada substància mitjançant una equació d'estat cúbica (PR, PT o PTV) un cop s'ha fixat la temperatura.
- Estudiar l'equació d'estat quíntica de Koziol (2008) per a cercar les seves solucions. Cal tenir en compte que per a una determinada substància, fixada la pressió (P) i la temperatura (T), l'equació d'estat quíntica, expressada en forma d'un polinomi de cinquè grau en el factor de compressibilitat (Z) o en el volum específic (v) té cinc arrels en Z o v , les quals poden ser: cinc arrels reals, 3 arrels reals i dues complexes conjugades, o una arrel real i dues parelles d'arrels complexes conjugades. En aquest treball es pretén establir un mètode efectiu i fiable per a cercar les solucions de les fases líquida o vapor, o bé de la fase gas (sense necessitat de cercar les cinc arrels de l'equació quíntica) i poder identificar en cada cas si la solució trobada pel factor de compressibilitat (Z) o pel volum específic (v) pertany a una fase o a una altre i a més si l'arrel que s'ha trobat té significat físic.
- Fer un full de càlcul MS-Excel per a determinar les propietats de saturació d'una determinada substància pura amb l'equació d'estat quíntica de Koziol. Fer l'estudi de la

predicció de les propietats de saturació en un ampli interval de temperatures (fins arribar gairebé a la temperatura crítica de la substància considerada) amb l'equació d'estat quíntica. Aquest estudi es fa per varies substàncies considerades en l'article de Koziol i es comparen els resultats amb les prediccions de les propietats de saturació que fan les equacions d'estat cúbiques esmentades anteriorment.

- Elaborar un full de càlcul MS-Excel per a determinar els paràmetres de l'equació d'estat quíntica de Koziol per a una determinada substància. Aquest full de càlcul requereix com a dades d'entrada d'una substància els valors de T_c , P_c , v_c , Z_c i un punt de saturació, caracteritzat per: La pressió de saturació (P_0), la temperatura de saturació (T_0), el volum del líquid saturat (v_{L0}) i el volum del vapor saturat (v_{V0}). Una vegada es disposa d'aquesta eina es re-calculen els paràmetres de l'equació d'estat per a diferents substàncies considerades a l'article original agafant com a referència punts de saturació diferents. Amb els nous paràmetres, per a una determinada substància, s'estudia l'efecte que té en l'equació d'estat quíntica la predicció de propietats de saturació en un ampli interval de temperatures, fins arribar gairebé a la temperatura crítica d'aquella substància.
- Aplicar l'equació d'estat quíntica de Koziol a noves substàncies no considerades en l'article original de Koziol. Es pretén fer l'aplicació a diferents fluids refrigerants purs, alguns d'ells considerats en el nou Reglament de Seguretat per a Instal·lacions Frigorífiques RSIF (2011). Amb aquest propòsit s'utilitzarà el full de càlcul MS-Excel, elaborat en aquest treball, per a la determinació dels paràmetres de l'equació d'estat quíntica de Koziol per als fluids refrigerants purs considerats en aquest PFC.
- Estudiar la predicció de propietats termodinàmiques de l'equació d'estat quíntica de Koziol amb els fluids refrigerants purs considerats en aquest PFC.
- Elaborar diferents taules de resultats de predicció de propietats termodinàmiques per a diferents equacions d'estat (equació quíntica de Koziol i equacions cúbiques de PR, PT o PTV) i diferents fluids (fluids estudiats en l'article original i fluids refrigerants considerats en aquests PFC). Elaborar gràfiques comparatives de valors experimentals i dels valors calculats de diferents propietats termodinàmiques per a diferents equacions d'estat (equació quíntica de Koziol i equacions cúbiques de PR, PT o PTV) i diferents fluids (fluids estudiats en l'article original i fluids refrigerants considerats en aquest PFC).

1.3. Distribució Temporal

Els primers passos es van fer sobre dos articles que es complementaven: Un d'ells és l'article original de l'equació d'estat quíntica de Koziol (2008) [7] i l'altre és una avaluació que li van fer a aquesta equació d'estat els autors *Natalia A. Pino, Luis A. Forero i Jorge A. Velásquez* (2010) [8]. A la comprensió i estudi d'aquests dos articles es van dedicar un parell de setmanes, traduint l'article original, desgranant la informació i refent els càlculs de Pino et al. [8] per a comprovar que s'estava entenent els procediments. Una vegada s'entenia el procediment, es va començar a confeccionar un full de càlcul MS-Excel per facilitar i automatitzar una mica els càlculs amb l'equació quíntica de Koziol. En aquest Excel es van dedicar gairebé dues setmanes més ja que també es va adjuntar altres Excels de Peng-Robinson i Patel-Teja. Mentrestant el director del

projecte m'anava facilitant articles tècnics relacionats amb el projecte, per tal de anar entenent cada vegada millor tots els conceptes i les pròpies equacions d'estat, així com els seus orígens.

Ens situem ja al abril, mes en el que es busquen dades per tal d'aplicar les tres equacions d'estat i comparar-les entre elles i amb el NIST [27], creant taules comparatives i gràfiques. Tot això s'ha emportat quinze dies més. Un cop finalitzat i comprovat s'ha dedicat unes altres dues setmanes a elaborar el MS-Excel per crear els paràmetres per aplicar l'equació de Koziol amb substàncies que no es troben en l'article original i s'ha començat a elaborar el índex i anar redactant el projecte, tot buscant informació sobre equacions d'estat anteriors a les estudiades. Un cop elaborat el full de càlcul MS-Excel s'ha començat a buscar les propietats en condicions de fase gas, líquid o vapor d'altres substàncies que no es troben en l'article de Koziol, com són els fluids refrigerants, i plasmar els resultats en taules i gràfiques de resultats. La cerca de totes aquestes propietats y la confecció de les respectives gràfiques de resultats, tant a l'hora d'estudiar la corba de saturació o tota la resta de la zona, ha esgotat gairebé tot el temps. Per últim s'han dedicat les darreres setmanes a elaborar un altre MS Excel per poder predir l'entalpia i l'entropia de les mateixes substàncies. Així per últim, un cop es té tota la informació només queda la redacció del projecte.

2.- GENERALITATS I CLASSIFICACIÓ DE LES EQUACIONS D'ESTAT

2. GENERALITATS I CLASSIFICACIÓ DE LES EQUACIONS D'ESTAT

2.1. Què és una equació d'estat?

Es defineix com a equació d'estat una funció algebraica que relaciona, per un sistema en equilibri termodinàmic, les variables que el descriuen. El nombre de variables depèn de la complexitat del sistema: així per un sistema senzill format per un únic component pur és suficient utilitzar-ne tres: pressió, volum específic i temperatura, mentre que per sistemes més complexos (com per exemple mescles), s'hauria d'afegir a més a més la composició (fraccions molars) dels diferents components de la mescla. En les equacions d'estat per a substàncies pures, a part d'aparèixer la temperatura crítica (T_c) i Pressió crítica (P_c) de la substància també hi apareixen altres paràmetres com el factor acèntric (ω) i el factor de compressibilitat crític (Z_c).

Matemàticament, una equació d'estat es representa en forma implícita mitjançant una relació funcional del tipus:

$$f(P, v, T) = 0 \quad [2.1]$$

De l'Eq. [2.1], en funció de si es pot explicitar la pressió (P) o el volum específic (v) dona lloc a:

1. Equacions d'estat explícites en Pressió : $P = P(T, v)$ [2.2]

2. Equacions d'estat explícites en volum específic : $v = v(T, P)$ [2.3]

2.2. Equacions d'estat: Una mica d'història.

La inquietud per els canvis de fase dels fluids i de predir les propietats amb equacions d'estat va sorgir en el segle XVII i XVIII. Els científics de la època com, Robert Boyle, Edme Mariotte i Jacques Charles, entre d'altres van anar avançant en el camp de la termodinàmica fins a aconseguir una gran varietat de correlacions empíriques d'aquest tipus.

Tant Boyle com Mariotte, van arribar a les mateixes conclusions: si la temperatura es mantenia constant, al augmentar la pressió disminuïa el volum, però no van ser capaços de justificar-ho.

En l'any 1834 el francès Benoit Paul Émile **Clapeyron** va combinar moltes de les equacions empíriques que es coneixien per tal de desenvolupar una de nova molt simple. Doncs acabava de néixer la llei dels gasos ideals o l'equació d'estat dels gasos ideals que tots coneixem:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (n \text{ kmols}) \quad \text{Equació d'Estat de Gas Ideal} \quad [2.4]$$

$$P \cdot v = R \cdot T \quad (1 \text{ kmol}) \quad \text{Equació d'Estat de Gas Ideal} \quad [2.5]$$

on: P : Pressió absoluta de gas o vapor (bars o Pa)

V : Volum total del gas o vapor (m^3)

v : Volum específic del gas o vapor (m^3/kmol)

n : nombre de mols del gas o vapor (kmols)

T : Temperatura absoluta del gas o vapor (K)

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Aquest tampoc va saber raonar el perquè de a temperatura constant, a l'augmentar la pressió disminuïa el volum. Va ser Bernuilli qui va donar una mica de idea de perquè succeïa tot això. Va impulsar la idea de "*que els gasos estaven formats per un immens nombre de partícules molt petites que es movien aleatòriament, molt separades les unes de les altres comparat amb el espai que ocupava cada una*" i "*que la pressió sorgia dels petits impactes però molt freqüents de les partícules amb les parets del recipient que el contenia*". Això que avui tothom té tant clar en aquella època no era tant lògic. Partint d'aquesta idea s'estava formant la equació elemental d'estat, de la qual han anat sorgint la resta d'equacions de diferents tipus.

La forma més elemental d'expressar una equació d'estat és la següent:

$$P(T, v) = P_{\text{Repulsió}} + P_{\text{Atracció}} \quad \textbf{Equació d'estat elemental} \quad [2.6]$$

Un any després de que Clapeyron arribés a la equació d'estat dels gasos ideals també van arribar-hi dos científics més donant-li recolzament: **Clausius** i **Kröing**.

La correlació empírica de Clapeyron, va donar uns resultats molt bons en condicions quotidianes, però a mesura que anaven investigant a altres pressions i temperatures no tant corrents, aquesta equació s'anava desviant. Així molts científics es van dedicar a investigar aquest succés i intentar corregir-lo, però no va ser fins al any 1837 quan va néixer qui donaria solució a aquest problema: Johannes Diderik van der Waals. **Van der Waals** després de veure el treball de tots els altres científics va començar a investigar per el seu compte canviant dos dels punts de partida que s'havien establert anteriorment: *Les molècules si interaccionaven entre si i l'espai que ocupaven si que era petit però no es podia despreciar*. Nomes amb aquests dos canvis, Van der Waals va arribar a una equació semblant a la del francès però amb algunes variacions. Aquesta va sorgir l'any 1873 i la coneixem com l'equació de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \textbf{Equació cúbica de Van der Waals (vdW)} \quad [2.7]$$

on: P : Pressió absoluta de la substància(bars o Pa)

v : Volum específic de la substància (m³/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

a: Constant dependent de cada substància que fa referència a l'atracció intermolecular.

b: Constant característica de cada substància que fa referència al volum molecular.

Cal recalcar que l'equació de van der Waals, apart de donar una solució pel volum específic de la substància en fase gas, a la vegada també dóna valors del volum específic en la fase vapor i líquida (si es donen les condicions de P i T), essent la primera equació d'estat que ho donava.

Aquestes variacions no són res més que correccions dels valors de pressió i volum, a i b eren pròpies de cada substància.

Aquesta nova correlació predeïa molt millor les propietats en condicions menys usuals, en les que en la vida quotidiana no s'hi arribava. Nomes és aplicable en la fase gas o vapor en substàncies no polars. Els resultats que dóna per la fase líquida no són massa satisfactoris.

La següent equació d'estat significativa que trobem es la equació del Virial que va sorgir l'any 1901 amb una forta base teòrica. Es tracta d'una equació d'estat que sorgeix de la mecànica estadística i on el factor de compressibilitat s'expressa com una sèrie de potències $1/v$ o de P :

$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad \text{Equació de Virial expressada en potències de } 1/v \quad [2.8]$$

$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} = 1 + B' \cdot P + C' \cdot P^2 + \dots \quad \text{Equació de Virial expressada en potències de } P \quad [2.9]$$

On:

Z : Factor de compressibilitat del gas o vapor (adimensional)

P : Pressió absoluta de gas o vapor (bars o Pa)

v : Volum específic del gas o vapor (m^3/kmol)

T : Temperatura absoluta del gas o vapor (K)

B, C, D, B', C', D' : Són els coeficients del Virial, funcions de T i dependents de la substància.

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Segons el rang de pressions a cobrir agafarem més o menys termes de la sèrie. Pel cas de pressions de l'ordre de 20 bars o menys, amb dos termes és suficient, però per representar les dades experimentals fins a pressions de 50-60 bars es necessiten tres termes.

Aquesta nova equació d'estat permet calcular Z de gasos o vapors (poden ser aquestes substàncies no polars, dèbilment polars o bé polars), i com s'ha dit, en funció dels termes que s'agafen, el rang de pressions que cobreix és més gran.

Un altre equació d'estat que va tenir força importància va ser la equació d'estat de Benedict-Webb-Rubin que va sorgir l'any 1940 i com l'anterior equació, també sorgia de la mecànica estadística. La equació d'estat en qüestió es la següent:

Equació de Benedict-Webb-Rubin (BWR):

$$P = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right)\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2}(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2) \quad [2.10]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

ρ : densitat de la substància (kmol/m^3)

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

$A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha$ i γ : Són els 8 paràmetres característics de cada substància.

L'equació d'estat de BWR es va aplicar originàriament a hidrocarburs lleugers (metà,età, propà, n-butà, pentà, ...) i a substàncies com O_2 , N_2 , CO_2 , etc.

Després de nou anys d'aquesta última equació d'estat, va sorgir una variació de les equacions d'estat cúbiques tipus van der Waals: és l'anomenada equació d'estat de **Redlich-Kwong (1949)**. Es tracta de la equació cúbica tipus van der Waals millorada notablement una vegada es va posar el terme d'atracció de les partícules (constant a de l'equació d'estat) en funció de la temperatura

donant lloc a(T), mantenint igual el paràmetre b (també anomenat constant b de l'equació d'estat). Aquests canvis van reduir-se en una millor precisió quantitativa dels resultats obtinguts. Es aplicable a la fase gas i a la fase vapor en substàncies no polars o dèbilment polars. Per la fase líquida dona solucions pel volum molar del líquid, però des del punt de vista quantitatiu no són excessivament precises. Així doncs l'equació cúbica de Redlich-Kwong queda:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T)}{v(v+b)} \quad \text{Equació d'estat cúbica de Redlich Kwong} \quad [2.11]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v: Volum específic de la substància (m³/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

b: Constant "b" de l'equació d'estat. El seu valor depèn de cada substància.

a_c: Constant "a" de l'equació d'estat avaluada en el punt crític. El seu valor depèn de cada substància.

α(T): Funció que depèn de la temperatura (T) i de cada substància. Pel cas de l'equació de Redlich-Kwong s'avalua com: α(T) = α(T_r) = T_r^{-1/2}

T_r : Temperatura reduïda de la substància: T_r = T/T_c

T_c: Temperatura crítica de la substància (K)

R : Constant universal dels gasos: R = 0,0831447 $\frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$ = 8314,47 $\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Per l'any 1972 aquesta mateixa equació d'estat va patir un altre canvi significatiu. Aquest canvi també té que veure amb el paràmetre "a" i és que aquest cop a part de dependre de T també es va expressar en funció d'una nova variable: el factor acèntric (ω).

El factor acèntric és un paràmetre que està relacionat amb la desviació de les molècules respecte el model esfèric (veure Annex A.1) i és un paràmetre característic tabulat per les substàncies.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T,\omega)}{v(v+b)} \quad \text{Equació cúbica de Soave-Redlich-Kwong} \quad [2.12]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v: Volum específic de la substància (m³/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

b: Constant "b" de l'equació d'estat. El seu valor depèn de cada substància.

a_c: Constant "a" de l'equació d'estat avaluada en el punt crític. El seu valor depèn de cada substància.

α(T,ω): Funció que depèn de la temperatura (T), més concretament de la temperatura reduïda (T_r), i del factor acèntric de cada substància(ω).

T_r : Temperatura reduïda de la substància: T_r = T/T_c

T_c: Temperatura crítica de la substància (K)

R : Constant universal dels gasos: R = 0,0831447 $\frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$ = 8314,47 $\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

L'equació de Soave-Redlich-Kwong (SRK) és aplicable a la fase gas, vapor i líquida de substàncies no polars o dèbilment polars. Els resultats de la fase líquida en quan a la predicció de volums específics són relativament discrets (amb errors relatius mitjans de l'ordre del 12-16 %). La importància que té l'equació de SRK és que prediu bé la pressió de saturació en substàncies no polars o dèbilment polars i té usos industrials en la indústria petroquímica i del gas natural.

L'any 1976 van sorgir més canvis per millorar les equacions d'estat cúbiques. Peng i Robinson, modifiquen el denominador del terme atractiu de l'equació d'estat, mantenint però la dependència del terme $a(T)$ amb la temperatura i factor acèntric, tal com va proposar Soave en l'equació d'estat de Soave-Redlich-Kwong (1972):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad \text{Equació de Peng-Robinson} \quad [2.13]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v: Volum específic de la substància (m^3/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

b: Constant "b" de l'equació d'estat. El seu valor depèn de cada substància.

a(T): Constant "a" de l'equació d'estat. S'expressa com: $a(T) = a_c \alpha(T, \omega)$.

a_c : Constant "a" de l'equació d'estat avaluada en el punt crític. El seu valor depèn de cada substància.

$\alpha(T, \omega)$: Funció que depèn de la temperatura (T), més concretament de la temperatura reduïda (T_r), i del factor acèntric de cada substància (ω).

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Es aplicable a la fase gas, vapor i líquida de substàncies no polars o dèbilment polars. Els resultats de la fase líquida en quan a la predicció de volums específics són millors que l'equació SRK (amb errors relatius mitjans de l'ordre del 5 - 8 %). La importància que té l'equació de Peng-Robinson és que prediu bé la pressió de saturació en substàncies no polars o dèbilment polars i té usos industrials en la indústria petroquímica i del gas natural.

Cinc anys més tard, va sorgir un altre modificació en la equació d'estat de la mà de Patel i Teja. (1982). Aquests canvis suposaven afegir un parell de paràmetres: ζ_c y la F. ζ_c és el factor de compressibilitat crític ajustat de l'equació d'estat de Patel-Teja i F és un paràmetre corrector que s'aplica a la funció $\alpha(T)$. Amb aquest dos canvis es manté la precisió en substàncies no polars de les equacions anteriors, SRK i PR, (perquè si $b=c$ l'equació es igual a la de Peng-Robinson i si $c=0$ l'equació és igual a la de Soave-Redlich-Kwong) i en el cas de substàncies polars i molècules molt grans se segueix millorant la precisió:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+c(v-b)} \quad \text{Equació cúbica de Patel-Teja} \quad [2.14]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v: Volum específic de la substància (m^3)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

b: Constant "b" de l'equació d'estat. El seu valor depèn de cada substància i de ζ_c .

c: Constant "c" de l'equació d'estat. El seu valor depèn de cada substància i de ζ_c .

a(T): Constant "a" de l'equació d'estat. S'expressa com: $a(T) = a_c \alpha(T, F)$.

a_c : Constant "a" de l'equació d'estat avaluada en el punt crític. El seu valor depèn de cada substància i de ζ_c .

$\alpha(T, F)$: Funció que depèn de la temperatura (T), més concretament de la temperatura reduïda (T_r), i de paràmetre F característic de cada substància.

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

S'ha de comentar que l'any 1990 va sorgir una modificació d'aquesta última equació d'estat, deguda a Valderrama, donant lloc a l'equació d'estat de **Patel-Teja-Valderrama [12]**, la qual pot interpretar-se com una generalització de l'equació de Patel –Teja aplicable a substàncies no-polars i substàncies polars. Aquesta equació d'estat és exactament la mateixa que l'equació cúbica de Patel-Teja, però presenta canvis alhora de calcular les constants ($a(T)$, b i c) de l'equació d'estat ja que aquesta no té paràmetres particulars de cada fluid (ζ_c i F) que s'hagin de mirar en taules. Aquesta modificació ja no utilitza el terme ζ_c , sinó que ho fa amb el factor de compressibilitat crític Z_c real de la substància, i pel que fa al paràmetre F el calcula de forma generalitzada per a qualsevol substància en funció del factor acèntric (ω) i la Z_c .

Per últim destacarem una última equació d'estat que sorgeix de la mateixa estructura de l'equació d'estat de van der Waals, però que pren una altra forma ja que en modifica tant el terme repulsiu (primer terme) com l'atractiu (segon terme). Es tracta de la equació d'estat que ve de la mà de Antoni Koziol l'any 2008 [7]. Amb aquesta nova equació d'estat de cinquè grau en el volum específic o en el factor de compressibilitat (Z), a diferència de les anteriors que són cúbiques en v o Z , es pretenia millorar encara més la precisió en substàncies polars, i en la zona propera al punt crític de la substància, ja que les equacions cúbiques en general no s'ajusten del tot en aquesta zona propera al punt crític.

Així doncs, l'equació d'estat de Koziol és una equació d'estat quíntica, això vol dir que té 5 solucions en el volum específic (v) o en el factor de compressibilitat (Z) que poden ser: 5 arrels reals, 3 arrels reals i dues conjugades complexes o 1 real i dues parelles de conjugades complexes. Respecte a les equacions cúbiques anteriors, la modificació més important que fa Koziol és en el terme repulsiu (primer terme) de les cúbiques. La forma final de l'equació d'estat quíntica de Koziol és:

$$P = \frac{RT[(v-d)^2 + e^2]}{(v-b)^3} - \frac{a(T)}{v^2 + c(v-b)} \quad \text{Equació Antoni Koziol} \quad [2.15]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v : Volum específic de la substància (m^3/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

$a(T)$: Funció depenent de Ω_a (característica de cada substància), R , T_c , P_c i $\alpha(T)$.

b : Funció que depèn Ω_b (característica de cada substància), R , T_c i P_c .

c , d i e : Funcions que depenen del valor de “ b ” i d'una constant (γ , δ , ϵ respectivament) característiques de cada substància.

$\alpha(T)$: Funció característica de cada substància. S'expressa com: $\alpha(T) = (T_r)^{-m}$

T_r : Temperatura reduïda de la substància: $T_r = T/T_c$

m : Paràmetre característic de cada substància que a la vegada depèn de T_r .

T_c , P_c : Temperatura crítica (K) i pressió crítica (bars) de cada substància.

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Per tal de poder-la aplicar l'equació de Koziol a una determinada substància, hem de disposar d'unes quantes dades de la mateixa per a poder generar tots els paràmetres que es requereixen. Aquestes dades es resumeixen en el coneixement de:

1) El punt crític: Temperatura crítica (T_c), pressió crítica (P_c) i volum crític (v_c)

2) Un punt de saturació (a T_0): Temperatura de saturació (T_0), pressió de saturació (P_0), volum de vapor saturat (v''_0) i volum de líquid saturat (v'_0).

3) L'entalpia de vaporització a T_0 i la temperatura de Boyle (T_{Boyle}) o dades P-v-T de la zona supercrítica ($T > T_c$). Aquesta darrera informació es requereix per a poder expressar el paràmetre "m" de l'equació d'estat en funció de la temperatura T (o de la temperatura reduïda T_r).

Dades addicionals que també poden ser útils a l'hora de treballar amb aquesta equació d'estat són el coneixement de la temperatura normal d'ebullició de la substància (T_b), el pes molecular i el factor acèntric (ω). El factor de compressibilitat crític (Z_c) es pot avaluar si es coneix el punt crític de la substància (P_c , T_c i v_c).

Amb les dades descrites anteriorment podem generar els paràmetres característics de l'equació d'estat de Koziol per a cada substància. Això es descriu en detall l'Annex 10 del projecte. Això constitueix un dels objectius del projecte: generar els paràmetres de l'equació d'estat de Koziol per a poder aplicar l'esmentada equació d'estat a fluids refrigerants purs.

2.3. Classificació de les equacions d'estat.

Totes les equacions d'estat es poden classificar segons la taula mostrada en la Figura 2.1, la qual va ser extreta de l'article "*The State of the Cubic Equations of State*" de José O. Valderrama (2003) [15].

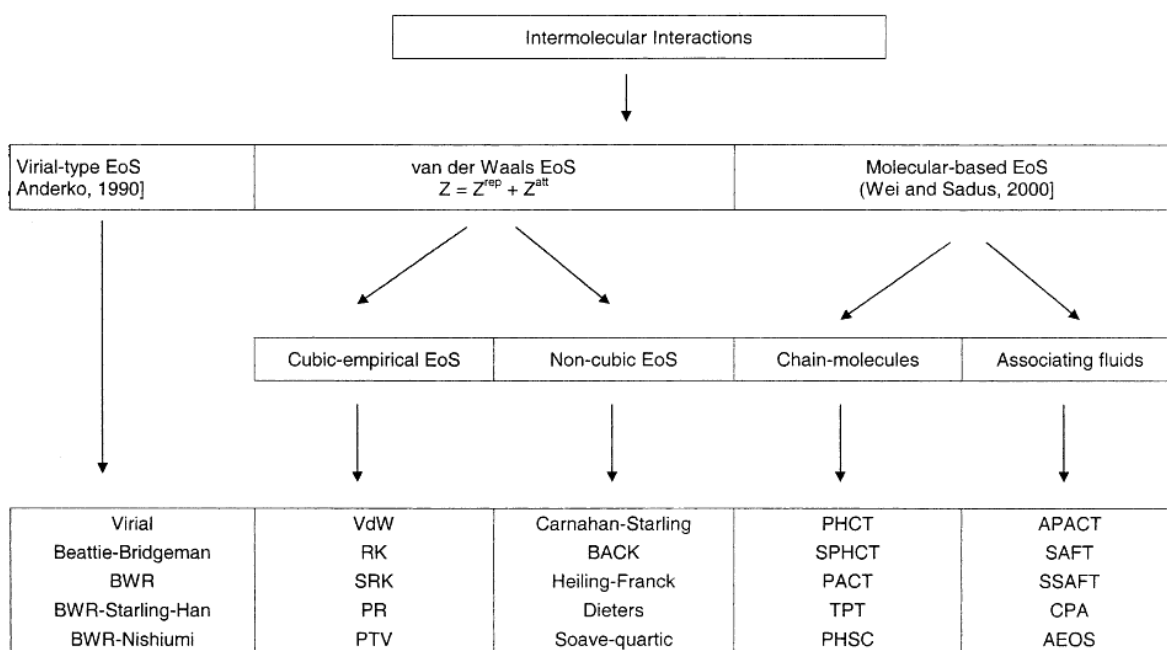


Figura 2.1. Classificació de les equacions d'estat més significatives [15]

En aquest esquema s'observa la classificació de les diferents equacions d'estat. La base de totes les equacions d'estat són les interaccions a nivell molecular d'atracció i repulsió entre les molècules. Com s'observa en l'esquema, les equacions d'estat es divideixen en tres grups o blocs:

1. Equacions d'estat tipus Virial (basades en la mecànica estadística) i les seves modificacions: Equació de Beattie-Bridgeman (equació quàrtica aplicable a la fase gas i vapor), equació de Benedict-Webb-Rubin (BWR, 1940) aplicable a la fase gas, vapor i líquida i les seves modificacions (BWR-Starling-Han i BWR-Nishiumi) on el que fan és ampliar el nombre de paràmetres dels 8 originals de l'equació de BWR. Aquí també es

podria afegir l'equació de Lee-Kesler (1976) que és una generalització de l'equació BWR.

2. Equacions d'estat tipus van der Waals (vdW), on la Pressió o bé el factor de compressibilitat Z de la substància s'expressa com la suma d'un terme repulsiu i d'un terme atractiu. D'aquí s'han derivat les modificacions de tipus empíric de l'equació de van der Waals, donant lloc a **equacions cúbiques** de Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR), Patel-Teja (PT) i Patel-Teja-Valderrama (PTV) descrites anteriorment les quals modifiquen el terme atractiu de l'equació de vdW. D'altra banda, quan es modifica el terme repulsiu de l'equació de van der Waals sorgeixen **equacions d'estat no-cúbiques** o de grau superior a tres en el volum específic (v) o en el factor de compressibilitat (Z). Moltes d'aquestes equacions es basen en el model de molècules tipus esfera rígida introduït per Carnahan-Starling (1969) o en simplificacions d'aquest model. Exemples d'aquest tipus d'equacions d'estat són l'equació quartica de Soave (1990) aplicable a substàncies pures o bé l'equació quíntica de Koziol (2008) també aplicable a substàncies pures i estudiada en aquest projecte.
3. Equacions d'estat basades en teories moleculars. En aquest cas es divideixen en dos grups:
 - a) Equacions d'estat per a molècules tipus cadena ("Chain Molecules"). En aquest cas s'intenta introduir en l'equació d'estat informació respecte a la geometria de la molècula per a millorar les prediccions. Entre aquest tipus d'equacions d'estat tenim: **PHCT** → Teoria de la cadena rígida pertorbada o "Perturbed Hard Chain Theory", **SPHCT** → Teoria de la cadena rígida pertorbada simplificada o "Simplified Perturbed Hard Chain Theory", **PACT** → Teoria de la cadena pertorbada anisotròpica o "Perturbed Anisotropic Chain Theory".
 - b) Equacions d'estat per a molècules associants. En aquest cas s'introdueix en l'equació d'estat efectes d'interaccions electrostàtiques entre molècules o bé els efectes dels ponts d'hidrogen. Entre aquest tipus d'equacions d'estat tenim: **SAFT** → Teoria estadística de fluids associats o "Statistical Associating Fluid Theory" i **SSAFT** → Teoria estadística simplificada de fluids associats o "Simplified Statistical Associating Fluid Theory".

Com es pot veure, les equacions d'estat tractades en aquest projecte recauen en la segona branca de la classificació, es a dir equacions d'estat cúbiques i no-cúbiques derivades de l'equació de van der Waals.

2.4. Propietats de saturació

Les propietats de saturació són propietats termodinàmiques o magnituds que descriuen el sistema termodinàmic (en el nostre cas una substància pura) en el punt de saturació, es a dir on tenim en equilibri, en el nostre cas, les fases líquida i vapor.

Per una substància pura, fixada la temperatura de saturació (o bé la pressió de saturació), les propietats de saturació són: la pressió de saturació (o la temperatura de saturació), el volum específic del vapor saturat i del líquid saturat, l'entalpia específica del vapor i del líquid saturat, l'entropia específica del vapor i del líquid saturat i les entalpies i entropies de vaporització (en el nostre cas no considerem les energies internes del vapor i del líquid saturat).

Les equacions d'estat ens permeten calcular les propietats de saturació d'una substància pura, per la qual cosa s'aplica la **condició d'equilibri líquid-vapor** en substàncies pures, es a dir que a una determinada temperatura (o pressió), s'ha d'acomplir que la fugacitat (o el coeficient de

fugacitat) del líquid sigui igual al del vapor:

Condicció d'equilibri líquid-vapor en una substància pura:

$$f_L = f_v \quad [2.16]$$

$$\phi_L \cdot P = \phi_v \cdot P \quad \Leftrightarrow \quad \phi_L = \phi_v \quad [2.17]$$

On: f_L : Fugacitat de la fase líquida fixada T (o P): $f_L = \phi_L \cdot P$

f_v : Fugacitat de la fase vapor fixada T (o P): $f_v = \phi_v \cdot P$

ϕ_L ó ϕ_L : Coeficient de fugacitat de la fase líquida fixada T (o P).

ϕ_v ó ϕ_v : Coeficient de fugacitat de la fase vapor fixada T (o P).

P: Pressió de saturació o pressió d'equilibri entre les fases líquida i vapor.

En l'Annex A.4. es defineix el concepte de fugacitat i coeficient de fugacitat i s'indica com es poden calcular coeficients de fugacitat (i fugacitats) fent ús d'equacions d'estat.

Fixada la temperatura (T) i la pressió (P) d'una substància pura, al resoldre una equació d'estat (cúbica o quíntica) en el volum específic (v) o el factor de compressibilitat (Z) i es troben les arrels del líquid i del vapor, si les fugacitats d'ambdues fases són iguals tal com indica l'equació [2.16], vol dir que les dues fases estan en equilibri, mentre que quan les dues fugacitats són diferents, voldrà dir que una de les dues fases es la fase estable i l'altra és una fase metaestable. Segons Elliot-Lira [1], **la fase estable és sempre la que té el valor més baix de la fugacitat (o del coeficient de fugacitat)**. Així doncs tenim:

- a) Si $P > P_s$ (pressió de saturació), la fase estable és la fase líquida i s'acompleix que $f_L < f_v$
- b) Si $P < P_s$ (pressió de saturació), la fase estable és la fase vapor i s'acompleix que $f_v < f_L$

2.5. Diagrames d'estat

Es defineix com a diagrama d'estat (o diagrama termodinàmic) a la representació gràfica en uns eixos de coordenades de diferents funcions d'estat d'aquell sistema termodinàmic. Els diagrames termodinàmics poden ser tridimensionals quan es representen en uns eixos tres propietats termodinàmiques, com per exemple la superfície P-v-T d'una substància pura (veure Figura 2.2), o bé diagrames bidimensionals quan només es representen en uns eixos dues propietats termodinàmiques, com per exemple el diagrama P-v (veure Figura 2.3), el diagrama v-T i el diagrama P-T. Altres diagrames d'estat bidimensionals d'interès en termodinàmica són el diagrama entalpia (h)-entropia(s), diagrama temperatura (T)-entropia (s) i el diagrama pressió (P) – entalpia (h) d'ampli ús en els fluids refrigerants. En aquests diagrames cada punt representa un estat termodinàmic diferent del sistema termodinàmic.

2.5.1. Fases en un diagrama d'estat P-v-T i en un diagrama d'estat P-v

Considerem per exemple el diagrama d'estat tridimensional anomenat superfície P-v-T representat en la Figura 2.2. En aquest diagrama d'estat trobem tots els estats possibles i les fases de la substància pura en qüestió: Tenim representada la fase gas, la fase líquida i la fase sòlida i les zones de coexistència de les fases (coexistència del líquid-vapor, sòlid-líquid i sòlid-vapor). També hi ha la línia triple i el punt crític de la substància. Una representació bidimensional d'aquest diagrama projectant-lo sobre el pla P-v es dona en la Figura 2.3. En el nostre cas només

considerarem les fases gas, líquida i vapor i no entrarem en la fase sòlida. Per tant treballarem sobre el diagrama de la dreta de la Figura 2.3, on sols hi ha representades les fases gas, líquida i vapor. En aquest diagrama de la dreta també hi ha representada la corba del líquid saturat i la del vapor saturat les quals s'ajunten en un punt anomenat **punt crític** de la substància, caracteritzat per un valor de la pressió crítica (P_c), la temperatura crítica (T_c) i el volum crític (v_c). Aquest punt és un punt característic de cada substància.

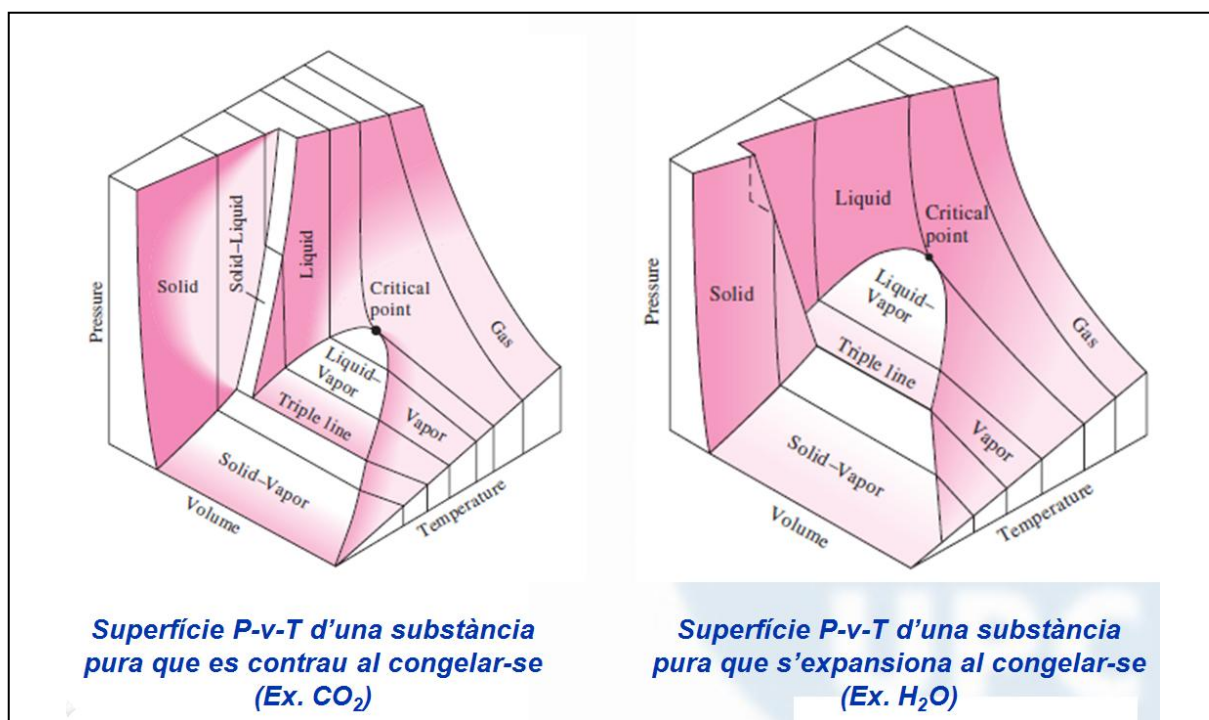


Figura 2.2. Diagrama d'estat tridimensional (superfície P-v-T) d'una substància pura [21]

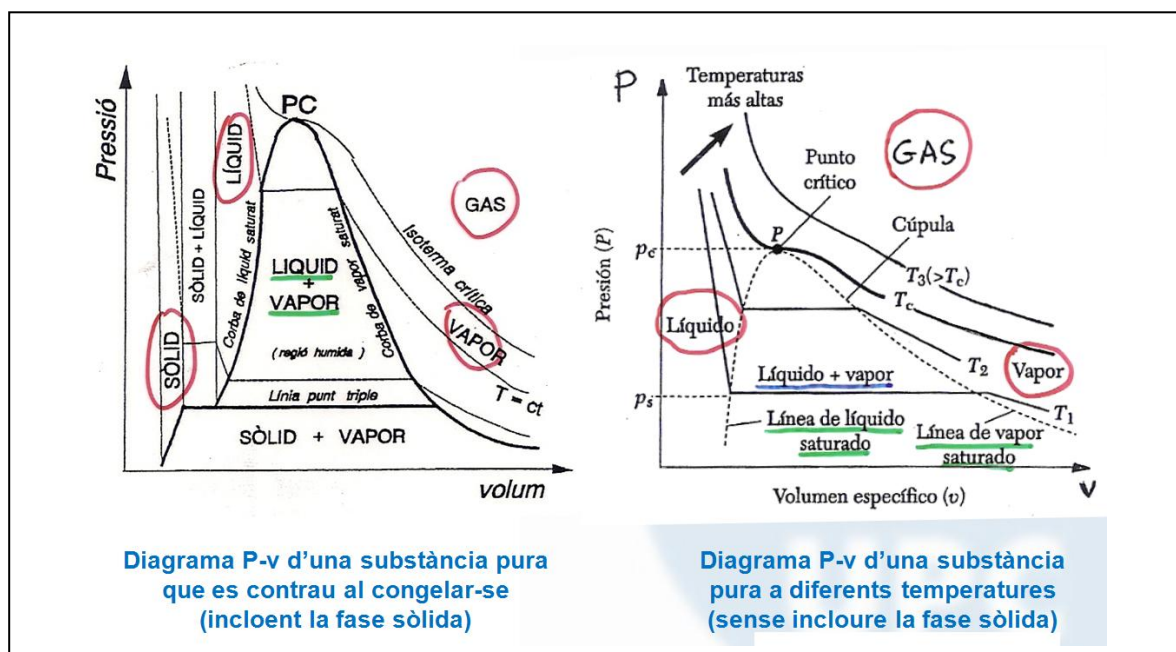


Figura 2.3. Diagrama d'estat P-v d'una substància pura [21]

3.- EQUACIONS D'ESTAT CÚBIQUES

3. EQUACIONS D'ESTAT CÚBIQUES

3.1. Origen de les equacions cúbiques

Degut a la gran inquietud per saber anticipadament el comportament de certes substàncies sota diferents condicions, molts investigadors van anar buscant equacions que predissin cada vegada millor el comportament real dels fluids més importants en enginyeria en un ampli rang de pressions i temperatures.

Així doncs, l'origen de les equacions cúbiques va venir de la mà de **Van der Waals** l'any 1873. La importància de van der Waals sorgeix quan es dona compte de que els criteris utilitzats per **Clapeyron** en la seva equació d'estat dels gasos ideals no era del tot encertada i va disposar-se a canviar-los afirmant que: *“Encara que el volum de les molècules era molt petit enfront el volum lliure, aquest no es podia menysprear”* i també va afirmar que *“la pressió sorgia dels petits però freqüents impactes de les partícules sobre el recipient que el contenia”*. Partint d'aquestes idees va sorgir l'equació d'estat de van der Waals (1873). Com a millores de l'equació d'estat de van der Waals tenim les equacions cúbiques estudiades en aquest projecte: equacions de Peng-Robinson (PR), Patel-Teja (PT) i Patel-Teja-Valderrama (PTV).

3.2. Equació d'estat PENG-ROBINSON (1976)

Aquesta equació cúbica es la successora de les equacions de Redlich-Kwong i Soave-Redlich-Kwong, pioneres en modificar el terme atractiu per tal de millorar la predicció del comportament de les mateixes. Així la equació de RK re defineix el terme atractiu ajudant-se de una funció $\alpha(T)$ per tal de millorar el comportament de l'equació de Van der Waals, mentre que la equació cúbica d'estat SRK va un pas més enllà i la mateixa funció depèn alhora del factor acèntric $\alpha(T, \omega)$ millorant així la predicció de l'equació anterior, permetent fer una encertada predicció de la pressió de saturació de les substàncies pures (sobretot les substàncies no-polars i dèbilment polars). Després d'aquest incís, en centrem en l'equació de **Peng-Robinson**.

Peng-Robinson van desenvolupar una nova modificació en el denominador del terme atractiu, que gairebé no es notava en la predicció de propietats enfront la equació d'estat SRK, tot i que en la zona del punt crític donava resultats lleugerament més bons i també millorava la predicció dels volums específics en la fase líquida. Això va comportar a que aquesta nova equació d'estat tingués un ressò important en la indústria del petroli i en la indústria del gas (sector gasista).

Observem que la morfologia de la equació cúbica d'estat es la mateixa que totes les equacions d'estat cúbiques, però el que marca la diferència es troba en el denominador terme atractiu.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad \text{Equació Cúbica de Peng Robinson} \quad [3.1]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v : Volum específic de la substància (m^3/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

b: Constant "b" de l'equació d'estat relacionada amb volum ocupat per les molècules de la substància. És funció de T_c i P_c i R

a(T): Funció de T_c , P_c , T_r , R i ω que dona el valor de atracció de les molècules.

S'observen clarament dos termes. El primer, referent a les forces de repulsió, solament depèn de la constant universal dels gasos i la temperatura en el numerador, i en el denominador depèn de la diferència entre volum total i volum ocupat per les molècules. El segon terme es una mica més complex i el que ha patit més modificacions al llarg del temps. Així el segon terme fa referència a l'atracció de les molècules de la substància en qüestió i es defineix com un quocient. En el numerador trobem una funció a(T) que depèn de T_c , P_c , T_r , R i ω , i al denominador trobem una suma de productes entre el volum total i el volum ocupat per les molècules de la substància en estudi.

Si per a una determinada substància es coneix la pressió (P) i la temperatura (T), i es vol saber el volum específic (v), podem escriure la mateixa equació [3.1] en forma de polinomi on realment veurem que es tracta d'una equació de tercer grau o equació cúbica en v:

$$v^3 - \left(\frac{RT}{P} - b\right)v^2 + \left(\frac{a(T)}{P} - 2\frac{RT}{P}b - 3b^2\right)v - \left(\frac{a(T)b}{P} - \frac{RT}{P}b^2 - b^3\right) = 0 \quad [3.2]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v : Volum específic de la substància (m^3/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

b: Constant "b" de l'equació d'estat relacionada amb volum ocupat per les molècules de la substància. És funció de T_c i P_c i R

a(T): Funció de T_c , P_c , T_r , R i ω que dona el valor de atracció de les molècules.

Una vegada tenim desenvolupat el polinomi de tercer grau en el volum específic (v), definirem els diferents paràmetres de la equació d'estat de Peng-Robinson:

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad [3.3]$$

$$b(T) = b(T_c) = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad [3.4]$$

On $\alpha(T_r, \omega)$ i $a(T_c)$ es defineixen com:

$$a(T_c) = a_c = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [3.5]$$

$$\alpha(T_r, \omega) = (1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad [3.6]$$

On ω es el factor acèntric de la substància (definit en l'Annex A.1). Aquest és un paràmetre característic que ve tabulat per la majoria de les substàncies.

En l'Annex A.5 del projecte s'explica en detall com s'obtenen els valors de a_c , b i del factor de compressibilitat crític (Z_c). Z_c en aquest cas és el valor del factor de compressibilitat crític de

l'equació d'estat de Peng-Robinson i val $Z_c = 0,3074$. És un valor únic per a totes les substàncies, ja que l'equació de Peng-Robinson és una equació d'estat de dues constants.

Si tornem a l'Equació [3.2], ja s'ha comentat que es tracta d'una equació cúbica en el volum específic (v). Aquesta equació la podem transformar en una equació cúbica en el factor de compressibilitat (Z) en base al següent:

$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \quad [3.7] \quad \Leftrightarrow \quad v = Z \frac{R \cdot T}{P} \quad [3.8]$$

Substituint l'Equació [3.8] en l'Equació [3.2] i operant queda l'equació cúbica en Z :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad [3.9]$$

On: Z : factor de compressibilitat de la substància a les condicions de P i T : $Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T}$ [3.7]

$$A: \text{Paràmetre adimensional definit com:} \quad A = \frac{a(T) \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad [3.10]$$

$$B: \text{Paràmetre adimensional definit com:} \quad B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad [3.11]$$

Una vegada tenim per una substància donada a unes determinades condicions de P i T construïda la cúbica en el volum específic (v) o en el factor de compressibilitat (Z), cal cercar les solucions. En l'Annex A.7 es donen les fórmules analítiques per la resolució de la cúbica. Aquestes fórmules analítiques són les que s'han posat en els fulls de càlcul MS-Excel per l'equació de Peng-Robinson (i per les altres equacions cúbiques d'estat). En concret, en els fulls de càlcul MS-Excel es resol la cúbica en el factor de compressibilitat.

Una vegada resolta la cúbica, equació [3.2] o [3.9], ens pot donar dues solucions conjugades complexes i una real o bé tres solucions reals de valor diferent o igual. En el cas de obtenir solament una solució real estarem davant el cas on només trobarem una fase i si tenim tres solucions reals l'arrel positiva més petita es la que fa referència a la fase líquida, la positiva més gran és la que fa referència a la fase vapor, mentre que la intermèdia no té cap significat físic. En el cas de que tinguéssim el mateix valor estaríem davant del punt crític de la substància on conflueixen a la vegada la fase gas, vapor, líquida.

3.3. Equació d'estat de PATEL-TEJA (1982)

Per l'any 1982 va sorgir una nova equació d'estat cúbica, l'equació de Patel-Teja [11]. Aquesta equació d'estat presentava alguns canvis respecte a la de Peng-Robinson. El principal canvi que observem en la seva forma és que utilitza una nova constant en el terme atractiu: la constant "c" o tercera constant de l'equació d'estat. A banda també es va afegir dos paràmetres nous com són F i ζ_c . F és un paràmetre característic de cada substància i ζ_c representa el factor de compressibilitat crític de cada substància però tractat com un paràmetre d'ajust de l'equació d'estat de Patel-Teja, generalment diferent de Z_c (factor de compressibilitat crític experimental). Amb aquests dos canvis es manté la precisió en substàncies no polars de les equacions anteriors (perquè si $c = b$ l'equació és igual a la de Peng-Robinson i si $c = 0$ l'equació és igual a la de Soave-Redlich-Kwong o Soave) i en el cas de substàncies polars i molècules molt grans es millora la precisió.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+c(v-b)} \quad \text{Equació cúbica de Patel-Teja} \quad [3.12]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v: Volum específic de la substància (m³/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

b,c: Constants "b" i "c" de la equació d'estat (m³/kmol)

a(T): Funció associada a l'atracció entre molècules i que depèn de T_c, P_c, R , ζ_c i α[T_r]. La constant a(T) té unitats de bar(m³/kmol)² si R s'agafa en bar·m³/K·kmol

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

S'observen clarament dos termes. El primer, referent a les forces de repulsió, solament depèn de la constant universal dels gasos i la temperatura en el numerador, i en el denominador depèn de la diferència entre volum específic (v) i el volum ocupat per les molècules (b). El segon terme es el que difereix de l'equació de Peng-Robinson i el que ha patit més modificacions al llarg del temps. Així el segon terme fa referència a l'atracció de les molècules de la substància en qüestió i es defineix com un quocient. En el numerador trobem una funció a(T) que depèn aquest cop de T_c, P_c, R i ζ_c, α[T_r], i al denominador trobem una suma de productes on apareixen les constants b i c relacionades amb la dimensió de les molècules.

Si per a una determinada substància es coneix la pressió (P) i la temperatura (T), i es vol saber el volum específic (v), podem escriure la mateixa equació [3.12] en forma de polinomi on realment veurem que es tracta d'una equació de tercer grau o equació cúbica en v:

$$v^3 - \left(\frac{RT}{P} - c\right)v^2 + \left(\frac{a(T)}{P} - \frac{RT}{P}(b+c) - 2bc - b^2\right)v - \left(\frac{a(T)b}{P} - \frac{RT}{P}bc - b^2c\right) = 0 \quad [3.13]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v: Volum específic de la substància (m³/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

b,c: Constants "b" i "c" de la equació d'estat (m³/kmol)

a(T): Funció associada a l'atracció entre molècules i que depèn de T_c, P_c, R , ζ_c i α[T_r]. La constant a(T) té unitats de bar(m³/kmol)² si R s'agafa en bar·m³/K·kmol

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

Una vegada coneixem la forma de la equació de Patel-Teja (PT), definirem els paràmetres per tal de poder generar-la. Així doncs haurem de donar forma a les tres constants de PT: a(T), b i c.

$$a(T) = a_c \cdot \alpha[T_r] \quad [3.14]$$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [3.15]$$

$$b = \Omega_b \left(\frac{RT_c}{P_c}\right) \quad [3.16]$$

$$c = \Omega_c \left(\frac{RT_c}{P_c}\right) \quad [3.17]$$

On:

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c \quad [3.18]$$

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad [3.19]$$

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c \quad [3.20]$$

$$\zeta_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} \quad (\text{paràmetre d'ajust de l'equació de PT}) \quad [3.21]$$

$$\alpha[T_r] = \left[1 + F \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad [3.22]$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{temperatura reduïda}) \quad [3.23]$$

Per una substància donada, els valors dels paràmetres F i ζ_c han d'estar tabulats per a poder usar l'equació de Patel-Teja. En l'article de Patel-Teja original [11] es donen els valors d'aquests dos paràmetres per a 38 substàncies no-polars i polars. En un article més recent [13], es donen els valors d'aquests dos paràmetres per 498 substàncies.

Per a substàncies no-polars, l'article de Patel-Teja original [11], ajusta els valors dels paràmetres F i ζ_c en funció del factor acèntric donant lloc a les equacions següents:

$$F = 0,452413 + 1,30982\omega - 0,295937\omega^2 \quad [3.24]$$

$$\zeta_c = 0,329032 - 0,076799\omega + 0,0211947\omega^2 \quad [3.25]$$

En aplicar l'equació d'estat de Patel-Teja per a una substància donada, es disposa del valor de ζ_c , llavors per cercar Ω_b , cal resoldre la cúbica donada per l'equació [3.19]. Quan es resolte aquesta cúbica, en cas d'haver-hi més d'una solució real, cal agafar per Ω_b l'arrel positiva més petita. Conegut ζ_c i Ω_b , llavors ja es pot cercar Ω_a i Ω_c per les equacions [3.18] i [3.20] respectivament i finalment es poden cercar les constants $a(T)$, b i c de l'equació d'estat de Patel-Teja.

En l'Annex A.5 del projecte s'explica en detall com s'obtenen les equacions [3.15] a [3.20] per l'equació d'estat de Patel-Teja. Com s'ha dit abans, ζ_c té significat de factor de compressibilitat crític, però és un paràmetre d'ajust més de l'equació d'estat de Patel-Teja per a una substància donada, i el seu valor acostuma a ser diferent del valor del factor de compressibilitat crític experimental de l'esmentada substància.

Si tornem a l'Equació [3.13], ja s'ha comentat que es tracta d'una equació cúbica en el volum específic (v). Aquesta equació la podem transformar en una equació cúbica en el factor de compressibilitat (Z) en base al següent:

$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \quad [3.7] \quad \Leftrightarrow \quad v = Z \frac{R \cdot T}{P} \quad [3.8]$$

Substituint l'Equació [3.8] en l'Equació [3.13] i operant queda l'equació cúbica en Z :

$$Z^3 - (1 - C)Z^2 + (A - (B + C) - 2BC - B^2)Z - (AB - BC - B^2C) = 0 \quad [3.26]$$

On: Z: factor de compressibilitat de la substància a les condicions de P i T: $Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T}$ [3.7]

A: Paràmetre adimensional definit com: $A = \frac{a(T) \cdot P}{R^2 \cdot T^2}$ [3.27]

B: Paràmetre adimensional definit com: $B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T}$ [3.28]

C: Paràmetre adimensional definit com: $C = \frac{c \cdot P}{R \cdot T}$ [3.29]

Una vegada tenim per una substància donada a unes determinades condicions de P i T construïda la cúbica en el volum específic (v) o en el factor de compressibilitat (Z), cal cercar les solucions. En l'Annex A.7 es donen les fórmules analítiques per la resolució de la cúbica. Aquestes fórmules analítiques són les que s'han posat en els fulls de càlcul MS-Excel per l'equació de Patel-Teja (i per les altres equacions cúbiques d'estat). En concret, en els fulls de càlcul MS-Excel es resol la cúbica en el factor de compressibilitat.

Una vegada resolta la cúbica, equació [3.13] o [3.26], ens pot donar dues solucions conjugades complexes i una real o bé tres solucions reals de valor diferent o igual. En el cas de obtenir solament una solució real estarem davant el cas on només trobarem una fase i si tenim tres solucions reals l'arrel positiva més petita es la que fa referència a la fase líquida, la positiva més gran és la que fa referència a la fase vapor, mentre que la intermèdia no té cap significat físic. En el cas de que tinguéssim el mateix valor estaríem davant del punt crític de la substància on conflueixen a la vegada la fase gas, vapor, líquida.

3.4. Equació d'estat de PATEL-TEJA-VALDERRAMA (1990)

Per l'any 1990 va sorgir una modificació de l'equació d'estat de Patel-Teja: l'equació d'estat de Patel-Teja-Valderrama (PTV) [12]. Aquesta presentava alguns canvis. El canvi principal és que ja no s'han d'utilitzar paràmetres concrets de cada substància (valors específics de F i ζ_c per a cada substància com es el cas de l'equació de Patel-Teja) sinó que s'utilitza el factor de compressibilitat crític experimental de la substància (Z_c) en comptes del paràmetre òptim ζ_c (com feia l'equació de Patel-teja) per a generar els valors dels paràmetres Ω_a , Ω_b i Ω_c . D'altra banda, la F es calcula en funció del factor de compressibilitat crític (Z_c) i el factor acèntric (ω).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+c(v-b)} \quad \text{Equació cúbica de Patel-Teja-Valderrama} \quad [3.30]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v: Volum específic de la substància (m^3/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

b,c: Constants "b" i "c" de la equació d'estat (m^3/kmol)

a(T): Funció associada a l'atracció entre molècules i que depèn de T_c , P_c , R, Z_c , ω i $\alpha[T_r]$.
La constant a(T) té unitats de $\text{bar}(\text{m}^3/\text{kmol})^2$ si R s'agafa en $\text{bar} \cdot \text{m}^3/\text{K} \cdot \text{kmol}$

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

S'observen clarament dos termes. El primer, referent a les forces de repulsió, solament depèn de la constant universal dels gasos i la temperatura en el numerador, i en el denominador depèn de la diferència entre volum específic i el volum ocupat per les molècules. El segon terme és el que difereix de l'equació de Peng-Robinson (ara té la mateixa estructura que l'equació de Patel-Teja) i és el terme que ha patit més modificacions al llarg del temps. Així el segon terme fa referència a l'atracció de les molècules de la substància en qüestió i es defineix com un quocient. En el numerador trobem una funció $a(T)$ que depèn aquest cop de T_c , P_c , $\alpha[T_r]$, R , Z_c i ω , i al denominador trobem una suma de productes on apareixen les constants b i c de l'equació d'estat relacionades amb els volums de les molècules.

Si per a una determinada substància es coneix la pressió (P) i la temperatura (T), i es vol saber el volum específic (v), podem escriure la mateixa equació [3.30] en forma de polinomi on realment veurem que es tracta d'una equació de tercer grau o equació cúbica en v :

$$v^3 - \left(\frac{RT}{P} - c\right)v^2 + \left(\frac{a(T)}{P} - \frac{RT}{P}(b + c) - 2bc - b^2\right)v - \left(\frac{a(T)b}{P} - \frac{RT}{P}bc - b^2c\right) = 0 \quad [3.31]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v : Volum específic de la substància ($m^3/kmol$)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

b, c : Constants "b" i "c" de la equació d'estat ($m^3/kmol$)

$a(T)$: Funció associada a l'atracció entre molècules i que depèn de T_c , P_c , R , Z_c , ω i $\alpha[T_r]$.
La constant $a(T)$ té unitats de $bar(m^3/kmol)^2$ si R s'agafa en $bar \cdot m^3/K \cdot kmol$

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{bar \cdot m^3}{K \cdot kmol} = 8314,47 \frac{Pa \cdot m^3}{K \cdot kmol}$

Una vegada coneixem la forma de la equació de Patel-Teja-Valderrama(PTV), definirem els paràmetres per tal de poder generar-la. Així doncs haurem de donar forma a les tres constants de l'equació de PTV: $a(T)$, b i c .

$$a(T) = a_c \cdot \alpha[T_r] \quad [3.32]$$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [3.33]$$

$$b = \Omega_b \left(\frac{RT_c}{P_c}\right) \quad [3.34]$$

$$c = \Omega_c \left(\frac{RT_c}{P_c}\right) \quad [3.35]$$

On:

$$\Omega_a = 0,66121 - 0,761057 \cdot Z_c \quad [3.36]$$

$$\Omega_b = 0,02207 + 0,20868 \cdot Z_c \quad [3.37]$$

$$\Omega_c = 0,57765 - 1,87080 \cdot Z_c \quad [3.38]$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} \quad [3.39]$$

$$\alpha[T_r] = [1 + F(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad [3.40]$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad [3.41]$$

$$F = 0,46283 + 3,58230(\omega Z_c) + 8,19417(\omega Z_c)^2 \quad [3.42]$$

Com es pot observar, les equacions [3.32] a [3.35] que defineixen les constants $a(T)$, b i c en l'equació de Patel-Teja-Valderrama, tenen la mateixa estructura que les equacions [3.14] a [3.17] que defineixen les mateixes constants de l'equació de Patel-Teja. La única diferència és com s'avalua Ω_a , Ω_b i Ω_c en l'equació de Patel-Teja-Valderrama respecte a la de Patel-Teja. L'equació de Patel-Teja-Valderrama les avalua en forma generalitzada mitjançant les equacions [3.36] a [3.38] en funció del factor de compressibilitat crític. D'altra banda, en l'equació de Patel-Teja-Valderrama, el paràmetre F també s'avalua en forma generalitzada en funció de Z_c i del factor acèntric (ω).

Si tornem a l'Equació [3.31], ja s'ha comentat que es tracta d'una equació cúbica en el volum específic (v). Aquesta equació la podem transformar en una equació cúbica en el factor de compressibilitat (Z) en base al següent:

$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \quad [3.7] \quad \Leftrightarrow \quad v = Z \frac{R \cdot T}{P} \quad [3.8]$$

Substituint l'Equació [3.8] en l'Equació [3.31] i operant queda l'equació cúbica en Z :

$$Z^3 - (1 - C)Z^2 + (A - (B + C) - 2BC - B^2)Z - (AB - BC - B^2C) = 0 \quad [3.43]$$

On: Z : factor de compressibilitat de la substància a les condicions de P i T : $Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T}$ [3.7]

$$A: \text{Paràmetre adimensional definit com:} \quad A = \frac{a(T) \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad [3.44]$$

$$B: \text{Paràmetre adimensional definit com:} \quad B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad [3.45]$$

$$C: \text{Paràmetre adimensional definit com:} \quad C = \frac{c \cdot P}{R \cdot T} \quad [3.46]$$

Una vegada tenim per una substància donada a unes determinades condicions de P i T construïda la cúbica en el volum específic (v) o en el factor de compressibilitat (Z), cal cercar les solucions. En l'Annex A.7 es donen les fórmules analítiques per la resolució de la cúbica. Aquestes fórmules analítiques són les que s'han posat en els fulls de càlcul MS-Excel per l'equació de Patel-Teja-Valderrama (i per les altres equacions cúbiques d'estat). En concret, en els fulls de càlcul MS-Excel es resol la cúbica en el factor de compressibilitat (Z).

Una vegada resolta la cúbica, equació [3.31] o [3.43], ens pot donar dues solucions conjugades complexes i una real o bé tres solucions reals de valor diferent o igual. En el cas de obtenir solament una solució real estarem davant el cas on només trobarem una fase i si tenim tres solucions reals l'arrel positiva més petita es la que fa referència a la fase líquida, la positiva més gran és la que fa referència a la fase vapor, mentre que la intermèdia no té cap significat físic. En el cas de que tinguéssim el mateix valor estaríem davant del punt crític de la substància on conflueixen a la vegada la fase gas, vapor, líquida.

3.5. Interpretació física de les solucions d'una equació cúbica d'estat en un diagrama P-v

Una vegada s'ha construït la cúbica en el volum específic (v) corresponent a les equacions d'estat de Peng-Robinson (PR), Eq. [3.2], Patel-Teja (PT), Eq. [3.13] i Patel-Teja-Valderrama (PTV), Eq. [3.31], i s'ha resolt analíticament la cúbica mitjançant les fórmules analítiques de Cardano donades en l'Annex A.7, procedirem en aquest apartat a donar a seva interpretació física.

La interpretació física de les arrels d'una equació cúbica d'estat en el volum específic (v) es dona en la Figura 3.1.

Les solucions de l'equació cúbica en el volum específic (v) poden ser:

- Una arrel real per $T > T_c$.** Amb $P = P_2$ i $T = T_2$: Punt G \Rightarrow FASE GAS (v_G)
- Tres arrels reals diferents per $T < T_c$.** Si $P = P_1$ i $T = T_1$ \Rightarrow Punt L \rightarrow FASE LÍQUIDA (v_L)
 \Rightarrow Punt X \rightarrow Sense sentit físic (v_X)
 \Rightarrow Punt V \rightarrow FASE VAPOR (v_V)
- Una arrel real per $T < T_c$.** Si $P = P_0$ i $T = T_1$ \Rightarrow Punt V' $\rightarrow v = v_V'$ (FASE VAPOR)
- Una arrel real per $T < T_c$.** Si $P = P_3$ i $T = T_1$ \Rightarrow Punt L' $\rightarrow v = v_L'$ (FASE LÍQUIDA)
- Tres arrels reals i iguals per $T = T_c$.** Amb $P = P_c$ i $T = T_c$: Punt C $\rightarrow v = v_c$ (Punt crític)

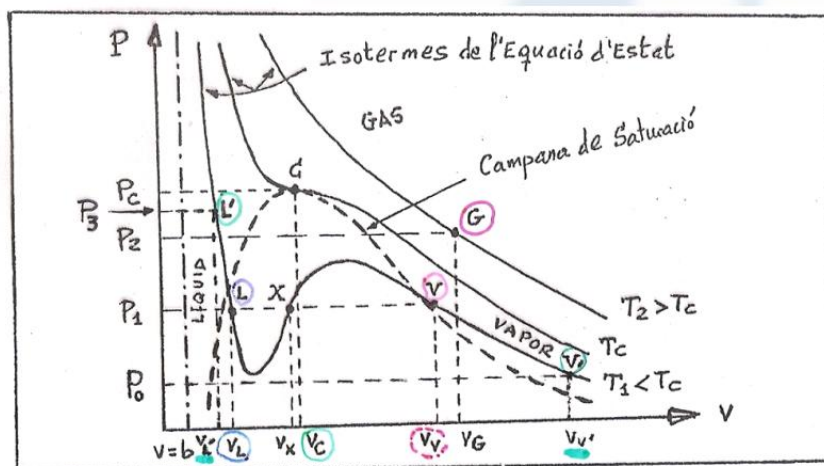


Figura 3.1. Interpretació física de les solucions d'una equació cúbica d'estat en el volum específic (v) en un diagrama P-v [21]

Per a una substància donada, i especificats uns valors de pressió (P) i temperatura (T), les tres solucions d'una equació cúbica d'estat en el volum específic (v) poden ser: **a)** una real i dues conjugades complexes, **b)** 3 arrels reals diferents, i **c)** tres arrels reals que siguin iguals.

- En el cas que la equació d'estat cúbica ens doni una solució real i dues complexes conjugades només té sentit físic la real. Si la temperatura és més gran que la temperatura crítica de la substància ($T > T_c$) tindrem sens dubte fase gas (Punt G de la Figura 3.1), però si tenim una temperatura més petita que la temperatura crítica ($T < T_c$) podem tenir una fase vapor (Punt V en la Figura 3.1) o bé una fase líquida (Punt L' de la Figura 3.1).

- En el segon cas, on trobem 3 solucions reals diferents es dona quan la temperatura de la substància és inferior a la temperatura crítica ($T < T_c$). En aquest cas, si ordenem les arrels de la cúbica de major a menor valor, l'arrel més gran (la qual aconsegueix la condició que $v > v_c$) correspon a la fase vapor (Punt V de la Figura 3.1), mentre que l'arrel més petita (la qual aconsegueix que $v < v_c$) correspon a la fase líquida (Punt L de la Figura 3.1), mentre que l'arrel intermèdia no té significat físic (Punt X de la Figura 3.1)
- En el tercer cas, quan la equació d'estat cúbica ens dona les tres solucions reals d'igual valor, sens dubte ens trobem en el punt crític ($T = T_c$, $P = P_c$ i $v = v_c$), que físicament es on conflueixen les fases gas, vapor i líquid.

Indistintament de si ens trobem en el cas primer o segon, la manera matemàtica de comprovar que una solució pel volum específic (v) que dona una equació d'estat cúbica té significat físic és aplicar a la solució el criteri següent (també anomenat *criteri d'estabilitat mecànica* [4]):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0 \quad [3.47]$$

El criteri de l'equació [3.47] es fonamenta en el fet que en una substància a l'augmentar la pressió el volum disminueix o al disminuir la pressió el volum augmenta.

D'altra banda, també es pot comprovar que el coeficient de compressibilitat isotèrmic (κ_T) de la substància per aquella arrel que s'ha trobat de l'equació d'estat doni positiu:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T > 0 \quad [3.48]$$

NOTA: Cal tenir en compte que:
$$\kappa_T = -\frac{1}{v \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} > 0 \quad [3.50]$$

En aquest treball s'ha aplicat el test donat per l'equació [3.47] a qualsevol solució obtinguda amb les equacions d'estat cúbiques per a garantir que la solució obtinguda té significat físic. Aquest criteri s'ha programat en els fulls MS-Excel de les equacions cúbiques de PR, PT i PTV. El criteri donat per l'equació [3.47] és general, per tant **pot aplicar-se a qualsevol equació d'estat**, sigui cúbica o no. Per tant també s'ha aplicat a l'equació quàntica de Koziol per fer un test de la validesa física de les solucions de l'equació d'estat.

El criteri de la validesa de les solucions de les equacions d'estat, donat per l'equació [3.47], es complementa amb el criteri de mínima fugacitat (o mínim coeficient de fugacitat) per saber quina és la fase estable, el qual s'ha donat en l'Apartat 2.4, i s'aplica quan l'equació d'estat (cúbica o quàntica) presenta més d'una solució real a unes condicions donades de P i T .

4.- EQUACIÓ D'ESTAT QUÍNTICA DE KOZIOL (2008)

4. EQUACIÓ D'ESTAT QUÍNTICA DE KOZIOL (2008)

4.1. Introducció

Aquesta nova equació d'estat es va proposar l'any 2008 de la mà de Antoni Koziol [7] i té com a objectiu predir les propietats termodinàmiques de les substàncies pures tant en la zona subcrítica com en la zona supercrítica ($T > T_c$) en substàncies no-polars i substàncies polars. L'equació d'estat quíntica de Koziol es basa en la equació de van der Waals on es modifica el terme atractiu (primer terme) i es proposa una forma que recorda a l'equació d'estat de Carnahan-Starling (1969) per a molècules amb comportament d'esferes rígides. Desde la seva aparició en 2008, l'equació d'estat de Koziol no ha estat gairebé estudiada i només s'ha trobat un article, concretament el de Pino, Forero i Velásquez (2010) que l'estudiés [8]. En aquest treball fi de carrera es pretén estudiar aquesta equació d'estat per a substàncies de les quals dóna paràmetres l'article original i en altres substàncies no recollides en l'article original de Koziol, la qual cosa comportarà generar els paràmetres. En aquest treball s'ha confeccionat un full de càlcul MS-Excel que permet generar els paràmetres de l'equació d'estat de Koziol. S'han generat paràmetres de fluids inclosos en l'article original (a efectes de poder fer un test del mètode) i després s'han generat paràmetres per uns quans fluids refrigerants.

Finalment, comentar que apart de les equacions cúbiques i les equacions quíntiques (on la de Koziol és una d'elles), al llarg del temps també han aparegut equacions d'estat quàrtiques com l'equació quartica de Soave (1990) aplicable a substàncies pures.

4.2. Formulació matemàtica de l'equació d'estat de Koziol

El primer terme de l'equació de van der Waals porta a l'explicació de les interaccions repulsives a nivell molecular i el segon terme defineix les forces d'atracció moleculars. Antoni Koziol, va crear la seva equació d'estat quíntica mitjançant equacions d'estat ja existents. Així doncs el terme repulsiu ve d'una modificació de la equació d'estat de Carnahan-Starling (1969) mentre que el terme atractiu ve de la equació d'estat de Ji i Lempe (1998). Així doncs la proposta de l'equació d'estat de Koziol és una combinació de les equacions d'estat anteriors:

$$P(T, v) = P^R + P^A = \frac{RT[(v-d)^2 + e^2]}{(v-b)^3} - \frac{a(T)}{v^2 + c(v-b)} \quad [4.1]$$

On:

P : Pressió absoluta de la substància (bars o Pa)

v : Volum específic de la substància (m^3/kmol)

T : Temperatura absoluta de la substància (K)

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}} = 8314,47 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$

a(T): Paràmetre dependent de la temperatura. Té unitats de $[\text{bar} \cdot (\text{m}^3/\text{kmol})^2]$ si R s'expressa en $(\text{bar} \cdot \text{m}^3/\text{K} \cdot \text{kmol})$.

b, c, d, e: Paràmetres independents de la temperatura (m^3/kmol).

Es tracta d'una equació d'estat de cinquè grau amb 5 paràmetres, un dependent de la temperatura, a(T) i els altres quatre restants independents de la temperatura.

4.3. Manera d'obtenir els paràmetres de l'equació d'estat de Koziol

Com hem vist en la definició de l'equació d'estat, aquesta posseeix cinc paràmetres per a substàncies pures els quals els poden definir mitjançant les dades següents: hem de tenir el punt crític definit i un punt de saturació (a T_0 i P_0). El punt crític es defineix segons: Temperatura crítica (T_c), Pressió Crítica (P_c) i un volum crític (v_c), mentre que per definir el punt de saturació ens fa falta la pressió de saturació (P_0), la temperatura de saturació (T_0), volum del líquid saturat (v'_0) i volum del vapor saturat (v''_0).

Una vegada es coneixen aquests punts podem plantejar un sistema de sis equacions amb sis incògnites:

Segons el punt crític

$$\left. \begin{aligned} P(T_c, v_c) &= P_c & [4.2] \\ \left(\frac{\partial p(T, v)}{\partial v} \right)_{T_c, v_c} &= 0 & [4.3] \\ \left(\frac{\partial^2 p(T, v)}{\partial^2 v} \right)_{T_c, v_c} &= 0 & [4.4] \end{aligned} \right\}$$

Segons el punt de saturació

$$\left. \begin{aligned} P(T_0, v'_0) &= P_0 & [4.5] \\ P(T_0, v''_0) &= P_0 & [4.6] \\ \varphi(T_0, v'_0) &= \varphi(T_0, v''_0) & [4.7] \end{aligned} \right\}$$

La lletra grega φ (o a vegades ϕ) simbolitza el coeficient de fugacitat (veure l'Annex A.4). El valor del coeficient de fugacitat (o la fugacitat) dóna informació de la preferència que té una substància per estar en una fase o en un altre i per tant establir criteris d'equilibris de fases líquida i vapor (a igualtat de fugacitats o coeficients de fugacitat d'ambdues fases) o bé criteris de determinar quina fase és l'estable (aquella que té menor fugacitat o coeficient de fugacitat). Així aquesta última equació de punt de saturació, vol dir que tant en la fase líquida com la vapor els coeficient de fugacitat coincidiran.

Amb aquestes sis equacions s'obtenen els paràmetres necessaris [b , c , d , e , $a(T_c)$ i $a(T_0)$]. Aquests paràmetres es defineixen segons unes constants adimensionals que defineix el propi autor [7] com són Ω_a , Ω_b , γ , δ , ϵ i la funció adimensional de $\alpha(T)$ de tal manera:

$$a(T) = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \cdot \alpha(T) \quad [4.8]$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad [4.9]$$

$$c = \gamma b \quad [4.10]$$

$$d = \delta b \quad [4.11]$$

$$e = \varepsilon b \quad [4.12]$$

En la equació [4.8] es requereix d'una funció $\alpha(T)$ que per tal de determinar-lo Koziol proposa la següent funció:

$$\alpha(T) = (T_r)^{-m} \quad [4.13]$$

On:

$$m = m_0 + m_1\Theta + m_2\Theta^3 \quad [4.14]$$

$$\Theta = T_r - T_{r0} = \frac{T - T_0}{T_c} \quad [4.15]$$

Mitjançant aquesta expressió per m , podem calcular $\alpha(T)$ per a qualsevol temperatura (T).

En l'article original de Koziol [7], es recullen les dades de 50 substàncies pures per a poder cercar els paràmetres de la seva equació d'estat (veure Taula 5.1 d'aquest projecte). A la vegada dona la taula del paràmetres corresponents a aquests 50 fluids que són: Ω_a , m_0 , m_1 , m_2 , Ω_b , γ , δ , ε (veure Taula 5.2 d'aquest projecte).

El coeficient de fugacitat esmentat anteriorment també s'ha de tenir en compte en aquesta equació d'estat quíntica a l'igual que en totes les altres equacions d'estat cúbiques (Veure Annex A.4). Així Koziol estableix el coeficient de fugacitat de la seva equació d'estat mitjançant la següent equació:

$$\ln(\varphi) = \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P(v-b)}{RT} \right) + A(v) - \frac{a(T)}{2\sqrt{\Delta} \cdot RT} \varnothing(v) \quad [4.16]$$

On:

$$A(v) = \frac{(d-b)(3b+d-4v)+e^2}{2(v-b)^2} \quad [4.17]$$

$$\varnothing(v) = \ln \left[\frac{1+\frac{v_2}{v}}{1+\frac{v_1}{v}} \right] \quad [4.18]$$

$$\Delta = \left(\frac{c}{2} \right)^2 + bc \quad [4.19]$$

$$v_1 = \frac{c}{2} - \sqrt{\Delta} \quad [4.20]$$

$$v_2 = \frac{c}{2} + \sqrt{\Delta} \quad [4.21]$$

4.4. Metodologia proposada per Pino, Forero i Velásquez (2010).

Per a solucionar l'equació d'estat quíntica de Koziol, equació [4.1], la transformen en la seva forma estàndard en termes de factor de compressibilitat (Z).

$$Z = \frac{(1-\frac{D}{Z})^2 + (\frac{E}{Z})^2}{(1-\frac{B}{Z})^3} - \frac{A}{Z(1+\frac{C}{Z}-\frac{B}{Z}\frac{C}{Z})} \quad [4.22]$$

On el factor de compressibilitat (Z) i els paràmetres A , B , C , D i E els defineixen com:

$$Z = \frac{P}{RT\rho} \quad \text{on: } \rho \text{ és la densitat (kmol/m}^3\text{)} \quad [4.23]$$

$$\frac{A}{Z} = \frac{a(T) \cdot \rho}{RT} \quad [4.24]$$

$$\frac{B}{Z} = b\rho \quad [4.25]$$

$$\frac{C}{Z} = c\rho \quad [4.26]$$

$$\frac{D}{Z} = d\rho \quad [4.27]$$

$$\frac{E}{Z} = e\rho \quad [4.28]$$

Simplificant l'equació [4.22], s'obté un polinomi de cinquè grau en funció de Z mitjançant la qual es determinen les arrels de la fase gas, vapor o líquida. La quíntica en Z és:

$$\begin{aligned} & Z^5 + (-3B + C - 1)Z^4 \\ & \quad + (3B^2 - 4BC + 2D - C + A)Z^3 \\ & \quad + (-B^3 + 6B^2C - D^2 - E^2 + 2CD + BC - 3AB)Z^2 \\ & \quad + (-4B^3C - CD^2 - CE^2 - 2BCD + 3AB^2)Z \\ & \quad + (B^4C + BCD^2 - BCE^2 - AB^3) = 0 \end{aligned} \quad [4.29]$$

NOTA: En l'article [8] hi ha un error d'un signe de “- BCE^2 ” del terme independent en l'Eq. [4.29], (on posa - ha de ser +) el qual s'ha corregit en l'Equació [5.1].

D'aquesta forma s'avalua l'equació quíntica en termes del factor de compressibilitat Z . Pino, Forero i Velásquez [8] proposen trobar totes les arrels de la quíntica en Z aplicant el mètode de Bairstow [5]. Després apliquen, segons indica Elliot-Lira [1] el criteri de fugacitat més baixa (o coeficient de fugacitat més baix) per veure de les diferents arrels en Z quina és la fase estable.

Per tal d'identificar les arrels amb significat físic, proposa fer-ho mitjançant el càlcul de les fugacitats i les Z que ja hem obtingut anteriorment. Si el estat de la fase és vapor s'observa que la arrel que té significat físic és la major, mentre que si la fase es troba en estat líquid l'arrel amb significat físic és la que dona la fugacitat més petita.

De l'article de Pino, Forero, Velásquez [8], es treu el següent exemple. Pel cas de l'aigua a $T_r = 0,5$, es a dir a $T = 323,55$ K i per una pressió de $P = 10$ kPa = 0,1 bars, els factors de compressibilitat Z obtinguts de resoldre la quíntica [4.29] es donen en la Taula 4.2. En la Taula 4.1, es donen el valors corresponents a les fugacitats de cada solució de Z .

De la Taula 4.2, es pot observar que l'arrel $Z(2)$ és negativa, i les altres arrels $Z(1)$, $Z(3)$, $Z(4)$ i $Z(5)$ són positives. Ara bé en la Taula 4.1, els valors de les fugacitats $fiv(1)$ i $fiv(2)$ són iguals a 100000, Això implica que se li ha assignat un valor molt gran doncs no es pot calcular. El motiu és perquè en l'equació [4.16], si $v < b$ o bé $Z < B$, surt el logaritme d'un nombre negatiu i la fugacitat no es pot calcular. Les fugacitats de les arrels $Z(3)$, $Z(4)$ i $Z(5)$ si que es poden calcular i els seus valors s'indiquen en la Taula 4.1. De l'anàlisi dels valors s'observa que el criteri de mínima fugacitat correspon a $fiv(5)$ i per tant la solució de la quíntica que correspon a una fase estable és la $Z(5)$. Aquesta fase estable correspon al vapor. D'altra banda, en la Taula 4.1, s'observa que la $fiv(4)$ és la segona fugacitat més baixa i per tant la $Z(4)$ correspon a la fase líquida que en aquest cas és una fase metaestable.

Vista la discussió anterior, s'observa que cercar totes les arrels de la quíntica i fer aquest tipus d'anàlisi és un tant engorros. En aquest treball es proposa anar directament a cercar l'arrel del vapor o del gas per una banda partint de $Z = 1$ i aplicant el mètode de Newton-Raphson (Veure Annex A.8) i per altra banda anar a cercar l'arrel del líquid partint d'una Z inicial donada per l'equació d'estat de Rackett-Spencer-Danner per a líquids saturats i aplicar a aquesta estimació inicial de Z el mètode de Newton-Raphson. Les solucions obtingudes amb aquesta metodologia se'ls hi comprova que aconsegueixen el criteri d'estabilitat donat per l'equació [3.47] i a més per veure quina és la fase estable se'ls hi aplica el criteri de mínima fugacitat donat per Elliot-Lira [1].

S'ha de destacar que en el punt de saturació trobem dues arrels que tenen la mateixa fugacitat. La que té el factor de compressibilitat menor farà referència al líquid saturat, mentre que la del factor de compressibilitat major serà la del vapor saturat.

Expresión	Valor
$\phi = fiv$	
— $fiv(1)$	1000000
— $fiv(2)$	1000000
— $fiv(3)$	124,512646616769
— $fiv(4)$	9,89339164241197
— $fiv(5)$	0,998657269306089

Taula 4.1 Valors de fugacitats per l'aigua per $T = 323,55$ K i $P = 10$ kPa obtinguts amb l'equació d'estat de Koziol. Càlculs de Pino, Forero i Valásquez [8]

Expresión	Valor
$\phi = Z$	
— $Z(1)$	3,1060560743274E-05
— $Z(2)$	-7,6393192777519E-06
— $Z(3)$	8,59045883793252E-04
— $Z(4)$	5,9656940870123E-05
— $Z(5)$	0,998655801117605

Taula 4.2 Valors dels 5 factors de compressibilitat per l'aigua per $T = 323,55$ K i $P = 10$ kPa obtinguts amb l'equació d'estat de Koziol. Càlculs de Pino, Forero i Valásquez [8].

**5.- ESTUDI DE L'EQUACIÓ
QUÍNTICA PER PREDIR
PROPIETATS DE SATURACIÓ I
COMPARACIÓ AMB LES
EQUACIONS CÚBIQUES PER A
SUBSTÀNCIES DE L'ARTICLE
ORIGINAL DE KOZIOL**

5. ESTUDI DE L'EQUACIÓ D'ESTAT QUÍNTICA PER PREDIR PROPIETATS DE SATURACIÓ I COMPARACIÓ AMB LES EQUACIONS CÚBIQUES PER A SUBSTÀNCIES DE L'ARTICLE ORIGINAL DE KOZIOL

5.1. Estudi de l'equació d'estat quíntica de Koziol

En aquest apartat explicarem l'estudi que hem seguit per tal de poder utilitzar aquesta equació d'estat ja que no hem seguit exactament tots els passos com explica l'article de Pino, Forero i Velásquez [8]. Primer de tot hem es va seleccionar una substància que estigues en la llista de l'article original de Koziol [7] i que també hi fos en el article de Pino, Forero i Velásquez que analitza l'article original de Koziol [8]

Una vegada seleccionada la substància, la qual és l'aigua (i també el n-pentà), vam començar per generar l'equació quíntica estàndard en funció del factor de compressibilitat. Es va observar, però, que hi havia un error en “- BCE²” del terme independent de l'equació [4.29], el signe estava canviat. En l'equació [5.1] ja es troba corregit (el correcte és el signe + i no el -):

$$\begin{aligned} & Z^5 + (-3B + C - 1)Z^4 \\ & + (3B^2 - 4BC + 2D - C + A)Z^3 \\ & + (-B^3 + 6B^2C - D^2 - E^2 + 2CD + BC - 3AB)Z^2 \\ & + (-4B^3C - CD^2 - CE^2 - 2BCD + 3AB^2)Z \\ & + (B^4C + BCD^2 + BCE^2 - AB^3) = 0 \end{aligned} \quad [5.1]$$

Per tal de generar l'equació d'estat vam haver de generar tots els paràmetres A, B, C, D i E, però vam adonar-nos de que aquests paràmetres, malgrat estar ben definits (Equacions [4.23] a [4.28]) en l'article de Pino, Forero i Velásquez [8], era complicada la seva interpretació i vam decidir definir-los d'una forma diferent i més entenedora (Equacions [5.2] a [5.6]):

$$A = \frac{a(T) \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad [5.2]$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad [5.3]$$

$$C = \frac{c \cdot P}{R \cdot T} \quad [5.4]$$

$$D = \frac{d \cdot P}{R \cdot T} \quad [5.5]$$

$$E = \frac{e \cdot P}{R \cdot T} \quad [5.6]$$

Com que tots aquests paràmetres alhora també depenen d'uns altres paràmetres vam haver de generar a, b, c, d, i e que es defineixen segons:

$$a(T) = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \cdot \alpha(T) \quad [5.7]$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad [5.8]$$

$$c = \gamma b \quad [5.9]$$

$$d = \delta b \quad [5.10]$$

$$e = \varepsilon b \quad [5.11]$$

On:

$$\alpha(T) = (T_r)^{-m} \quad [5.12]$$

$$m = m_0 + m_1 \Theta + m_2 \Theta^3 \quad [5.13]$$

$$\Theta = T_r - T_{r0} = \frac{T - T_0}{T_c} \quad [5.14]$$

En l'article original de Koziol [7], es recullen les dades de 50 substàncies pures per a poder cercar els paràmetres de la seva equació d'estat (veure Taula 5.1 d'aquest projecte). A la vegada dóna la taula del paràmetres corresponents a aquests 50 fluids que són: Ω_a , m_0 , m_1 , m_2 , Ω_b , γ , δ , ε (veure Taula 5.2 d'aquest projecte). A partir d'aquí, definida P i T, es pot cerca A, B, C, D i E, i construir la quàntica, equació [5.1]. Tot això s'ha programat en un full de càlcul MS-Excel.

NOTACIÓ:

T_{cr} : Temperatura crítica (K) ; P_{cr} : Pressió crítica (MPa) ; v_{cr} : Volum molar crític ($m^3/kmol$)

T_0 : temperatura de saturació de referència (K) ; P_0 : Pressió de saturació (bar),

v_0' : Volum del líquid saturat ($m^3/kmol$) a T_0 ; v_0'' : Volum del vapor saturat ($m^3/kmol$) a T_0

$\Delta_{vap}h$: Entalpia de vaporització (MJ/kmol) a T_0

Table 1

Source parameters of considered pure substances

No.	Substance	T_{cr} (K)	p_{cr} (MPa)	v_{cr} ($m^3 kmol^{-1}$)	T_0 (K)	p_0 (bar)	v_0' ($m^3 kmol^{-1}$)	v_0'' ($m^3 kmol^{-1}$)	$\Delta_{vap}h$ (MJ $kmol^{-1}$)	Source
1	H ₂ O	647.096	22.064	0.055948	400.00	2.4577	0.019217	13.156	39.3227	[20]
2	NH ₃	405.4	11.333	0.07569	290.00	7.7436	0.0277	2.804	20.4194	[20]
3	CO ₂	304.128	7.3773	0.0941185	216.60	5.1814	0.037346	3.1971	15.4200	[20]
4	CO	132.86	3.4935	0.092593	74.00	0.38447	0.033924	15.675	6.29537	[20]
5	N ₂	126.192	3.3958	0.089414	70.00	0.38545	0.033408	14.775	5.8287	[20]
6	O ₂	154.581	5.043	0.073368	80.00	0.30123	0.026879	21.791	7.1135	[20]
7	SO ₂	430.64	7.884	0.122026	270.0	1.3649	0.044438	15.858	24.5261	[20]
8	H ₂ S	373.1	9.000	0.098135	212.6	1.000	0.035888	17.271	18.6328	[20]
9	COS	378.77	6.37	0.13495	216.00	0.72436	0.050522	24.237	18.8361	[20]
10	F ₂	144.414	5.1724	0.06409	80.00	0.54668	0.02473	11.892	6.7977	[20]
11	NF ₃	234.0	4.4607	0.126263	143.95	1.000	0.046153	11.52	11.5636	[20]
12	H ₂	33.19	1.315	0.066934	20.233	1.000	0.028455	1.523	0.89838	[20]
13	Ne	44.492	2.6786	0.041873	26.00	0.71611	0.016458	2.8903	1.75341	[20]
14	Ar	150.687	4.863	0.074586	87.178	1.000	0.028613	7.0031	6.4409	[20]
15	Kr	209.48	5.51	0.09225	119.57	1.000	0.034657	9.6182	8.9759	[20]
16	Xe	289.734	5.84	0.11947	164.8	1.000	0.044671	13.28	12.5563	[20]
17	CH ₄	190.564	4.5992	0.098629	108.0	0.741	0.037513	11.767	8.2997	[20]
18	C ₂ H ₆	305.33	4.8718	0.14556	184.31	1.000	0.055248	14.823	14.7278	[20]
19	C ₃ H ₈	369.825	4.24766	0.20000	230.74	1.000	0.07586	18.49	18.7955	[20]
20	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	425.125	3.796	0.25492	272.31	1.000	0.09661	21.718	22.4360	[20]
21	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	407.81	3.629	0.25775	252.00	0.69033	0.096209	29.397	21.6965	[20]
22	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	469.7	3.37	0.31100	302.00	0.7868	0.11694	30.73	26.2115	[20]
23	C ₃ H ₆ (CH ₃) ₂	460.35	3.3957	0.30572	293.00	0.76258	0.11629	30.799	25.2139	[20]
24	C(CH ₃) ₄	433.74	3.196	0.30581	256.60	0.35401	0.11492	58.993	24.1483	[20]
25	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	507.82	3.034	0.36956	340.00	0.95527	0.14015	28.196	28.9827	[20]
26	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	540.13	2.736	0.43191	371.09	1.000	0.16303	29.231	31.7800	[20]
27	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	569.32	2.497	0.48629	384.00	0.65918	0.18254	46.443	35.6550	[20]
28	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	594.55	2.281	0.55249	400.00	0.51367	0.20344	62.412	38.9677	[20]
29	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	617.7	2.103	0.60976	430.00	0.63919	0.22968	53.355	40.8723	[20]
30	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	658.1	1.817	0.75188	480.00	0.80497	0.28264	46.544	44.6256	[20]
31	C ₂ H ₄	282.35	5.0418	0.13094	164.00	0.72959	0.048766	18.199	13.7490	[20]
32	C ₃ H ₆	365.57	4.6646	0.18837	226.00	1.03840	0.069168	17.447	18.4550	[20]
33	C ₃ H ₄	402.38	5.626	0.16358	273.00	2.6357	0.061429	8.0557	19.8421	[20]
34	cyclo-C ₆ H ₁₂	553.64	4.075	0.30828	330.00	0.46481	0.11324	57.785	31.3392	[20]
35	C ₆ H ₆	562.05	4.894	0.25277	320.0	0.32029	0.091864	81.900	32.6555	[20]
36	C ₆ H ₅ CH ₃	591.75	4.1263	0.31556	390.0	1.2062	0.11924	25.653	32.8522	[20]
37	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	617.146	3.609	0.37449	407.0	0.9514	0.13937	34.088	35.798	[21]
38	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	630.327	3.74	0.36902	409.0	0.8033	0.13672	40.799	37.143	[21]
39	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	617.046	3.541	0.37372	407.0	0.8774	0.13921	37.031	36.411	[21]
40	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	616.226	3.511	0.37822	405.0	0.8484	0.13974	38.133	36.230	[21]
41	(CH ₃) ₂ CO	508.1	4.7	0.20892	343.0	1.587	0.07955	16.754	28.229	[21]
42	CH ₃ Cl	416.25	6.679	0.139	256.0	1.359	0.05075	15.015	21.127	[21]
43	CCl ₄	559.419	4.56	0.27567	349.0	0.9863	0.10368	28.363	29.638	[21]
44	CF ₄	227.527	3.745	0.14065	126.0	0.2088	0.05174	49.489	12.629	[21]
45	CH ₃ OH	512.64	8.092	0.1178	362.0	2.457	0.04445	11.593	34.6170	[21]
46	C ₂ H ₅ OH	513.92	6.137	0.16692	367.0	1.816	0.06424	15.938	37.6260	[21]
47	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	536.78	5.17	0.21853	364.0	0.7949	0.08124	37.019	42.2280	[21]
48	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	563.05	4.423	0.27453	379.0	0.6545	0.10085	46.816	44.6390	[21]
49	C ₆ H ₅ OH	694.325	6.13	0.22901	443.0	0.7197	0.10023	49.778	46.6340	[21]
50	CH ₃ COOCH ₃	506.8	4.687	0.22794	331.0	1.013	0.084663	26.1767	29.7728	[22]

Taula 5.1.- Taula de dades per de les 50 substàncies de l'article origina de Koziol [7] per a poder cercar els paràmetres de la seva equació d'estat

Paràmetres de l'equació d'estat de Koziol de l'article original [7]: Ω_a , m_0 , m_1 , m_2 , Ω_b , γ , δ , ε

Table 2
Calculated parameters of Q5EOS for considered pure substances

No.	Substance	Ω_a	m_a	m_1	m_2	Ω_b	γ	δ	ε
1	H ₂ O	0.629121	0.83638	0.333144	1.01617	0.0420773	15.1849	1.4506	1.12124
2	NH ₃	0.530827	0.857627	0.246035	1.06126	0.0424625	11.251	1.46066	1.28079
3	CO ₂	0.543196	0.36484	-0.30053	0.266	0.0981227	2.70831	1.03674	0.048102
4	CO	0.501198	0.347237	0.014092	0.030	0.0820188	2.73937	1.00639	0.250731
5	N ₂	0.50758	0.332829	0.0092	0.073	0.0828335	2.87811	1.0198	0.25813
6	O ₂	0.508758	0.311106	0.038524	0.058	0.0815708	2.97816	1.01989	0.267626
7	SO ₂	0.522069	0.909403	0.428787	1.55	0.0525485	9.02188	1.45671	1.10312
8	H ₂ S	0.496044	0.569847	0.226256	0.200	0.0658497	4.81476	1.18141	0.717814
9	COS	0.528816	0.41936	0.00708	0.300	0.0746293	4.06608	1.05695	0.370244
10	F ₂	0.52775	0.424916	0.031969	0.165	0.0745278	4.39333	1.11342	0.480919
11	NF ₃	0.48377	0.591145	0.24172	0.161	0.0648445	4.34998	1.14083	0.716161
12	H ₂	0.471995	0.050734	0.089015	0.002617	0.0940386	1.75456	1.03101	0.295659
13	Ne	0.487137	0.298514	0.091442	0.0364	0.0846075	2.5112	1.04013	0.35572
14	Ar	0.513023	0.247433	-0.071234	0.07171	0.0895572	2.57258	1.01665	0.151369
15	Kr	0.496358	0.34635	0.074136	0.0587	0.0760965	3.27808	1.05351	0.435603
16	Xe	0.498976	0.348365	0.057633	0.0655	0.075086	3.4047	1.05392	0.438682
17	CH ₄	0.511565	0.307615	0.011752	0.06538	0.0813664	3.10726	1.03165	0.293246
18	C ₂ H ₆	0.528567	0.314602	-0.09748	0.126795	0.0896589	2.83565	1.01956	0.098953
19	C ₃ H ₈	0.530384	0.383486	-0.0900	0.16062	0.0858313	3.07966	1.01749	0.132635
20	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.526766	0.513658	0.01182	0.14363	0.0754661	3.84474	1.03721	0.320479
21	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0.523848	0.48646	0.004748	0.13000	0.0766721	3.64385	1.02807	0.292545
22	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.534573	0.5589	0.013349	0.18000	0.0737659	4.15195	1.039837	0.32239
23	C ₃ H ₆ (CH ₃) ₂	0.532838	0.530745	0.002144	0.15600	0.0769509	3.8451	1.03683	0.289383
24	C(CH ₃) ₄	0.533700	0.51320	0.003337	0.13680	0.076416	3.96463	1.04732	0.320228
25	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0.537333	0.63492	0.018839	0.2220	0.0705112	4.59779	1.05736	0.387785
26	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	0.539269	0.68808	0.02551	0.2700	0.068515	4.8327	1.05799	0.402978
27	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	0.552155	0.71205	0.005169	0.3110	0.0684228	5.1254	1.05903	0.376715
28	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	0.552393	0.761506	0.07094	0.3420	0.0664275	5.34046	1.0589	0.393825
29	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	0.563800	0.801627	0.013804	0.4588	0.0659936	5.69596	1.0679	0.394615
30	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	0.560138	0.912254	0.054153	0.6195	0.0629234	6.02946	1.07608	0.44771
31	C ₂ H ₄	0.513842	0.421286	0.028738	0.0925	0.0751362	3.67166	1.04771	0.383645
32	C ₃ H ₆	0.493867	0.533416	0.14392	0.0772	0.0704948	3.65786	1.05788	0.509836
33	C ₃ H ₄	0.512785	0.592600	0.25384	0.1056	0.0653493	4.66807	1.07957	0.544881
34	cyclo-C ₆ H ₁₂	0.527799	0.515946	0.00000	0.1364	0.0754470	3.83441	1.03159	0.302772
35	C ₆ H ₆	0.539854	0.527728	0.021253	0.6725	0.0714481	4.54523	1.0541	0.365928
36	C ₆ H ₅ CH ₃	0.537575	0.624408	0.05169	0.5000	0.067942	4.98200	1.07954	0.456796
37	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	0.538005	0.653514	0.05532	0.2256	0.0672079	5.00585	1.06974	0.443183
38	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0.537809	0.697713	0.13803	0.2160	0.065204	5.39867	1.10060	0.520539
39	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0.548307	0.655108	0.05892	0.2483	0.0669776	5.24319	1.06731	0.416887
40	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0.544443	0.666645	0.09451	0.2369	0.0654675	5.37100	1.07585	0.457294
41	(CH ₃) ₂ CO	0.642943	0.816635	0.033108	0.910	0.0464766	14.2567	1.43291	1.0217
42	CH ₃ Cl	0.520411	0.757611	0.32000	0.4218	0.0521101	8.92478	1.44309	1.10153
43	CCl ₄	0.527802	0.535548	0.02100	0.1492	0.0719272	4.28709	1.05997	0.403396
44	CF ₄	0.514645	0.669012	0.32279	0.1022	0.066839	5.43542	1.21600	0.712100
45	CH ₃ OH	0.634052	0.932651	0.133345	0.949	0.0520436	10.6308	1.2019	0.66691
46	C ₂ H ₅ OH	0.604472	1.12232	0.13461	1.150	0.0560423	9.32585	1.23966	0.718504
47	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	0.562113	1.04783	0.035651	0.723	0.0629599	6.47572	1.13802	0.559804
48	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	0.548249	1.11994	0.01826	0.7856	0.0597229	7.0358	1.21181	0.720424
49	C ₆ H ₅ OH	0.657876	0.84955	0.016933	0.463	0.0756773	7.44125	1.18355	0.467119
50	CH ₃ COOCH ₃	0.556464	0.665814	0.185227	0.200	0.0652691	5.69180	1.08000	0.442287

Taula 5.2.- Taula dels 8 paràmetres de l'equació d'estat de Koziol de l'article original [7].

Una vegada definides totes aquestes equacions, com s'ha dit abans, ja podem completar la equació d'estat per tal de poder generar les cinc arrels de Z . En les primeres proves vam calcular per mitjà d'internet les arrels les quals havien de coincidir amb les arrels del article de Pino, Forero i Velásquez [8]. L'exemple que es considera és el mateix del Capítol 4: Aigua a $T_r = 0,5$, es a dir a $T = 323,55$ K i per una pressió de $P = 10$ kPa = 0,1 bars.

Primer de tot veiem les arrels que donen en l'article de de Pino, Forero i Velásquez [8] (Taula 5.3).

P(kPa)	Z				
10	9.98E-01	3.10E-05	5.9650E-05	-7.63E-06	8.590E-04

Taula 5.3 Arrels de l'equació d'estat de Koziol per l'aigua a $T=323,55$ K i $P=10$ kPa [8]

Les solucions obtingudes per nosaltres ajudant-nos d'un aplicatiu informàtic d'internet per a resoldre equacions polinòmiques [22], estan donades en la Figura 5.1

Polynomial Coefficients
Enter the polynomial degree and coefficients (up to 101 coefficients):

5
1
-0.999535254
0.001510797
-0.000000145196
0.00000000000336189
-0.00000000000000000180561

Find Roots

The solutions follow:

5.500752364761232e-7
0.00003589855110823634
0.00006487089014523249
0.0014123265005653254
0.9980216078949447

Figura 5.1 Arrels de l'equació d'estat obtingudes mitjançant un aplicatiu d'internet:
<http://www.akiti.ca/PolyRootRe.html>. [22]

Comparant les solucions de la Taula 5.3 i de la Figura 5.1 per aquest exemple, observem que tot hi no coincidir exactament, algunes de les 5 solucions són les força semblants, però algunes difereixen, sobretot les que tenen valor més petit. El més sorprenent però és que en l'article de Pino, Forero i Velásquez [10] obtenen una solució de Z negativa i en aquest treball no. Després de fer diferents proves a diferents pressions i temperatures per l'aigua (i pel n-pentà) amb el full de càlcul MS-Excel elaborat en aquest treball per l'equació quíntica de Koziol, es va arribar a la conclusió que el resultats d'aquest treball eren correctes donant per bo el mètode i el full MS-Excel elaborat. Seguidament es va idear un mètode alternatiu de cercar les que ens interessien de la quíntica en Z (es a dir les solucions del gas, del vapor i del líquid) per tal de guanyar eficiència

en el càlcul i en l'anàlisi de les arrels i no tenir-les que generar totes cinc.

Doncs bé, la idea és anar directament a les dues arrels que ens interessin, la del líquid i la del vapor o del gas (segons el cas). Per poder fer-ho ens ajudarem de el mètode de Newton-Raphson per trobar les arrels (Veure l'Annex A.8). La fórmula iterativa de Newton-Raphson és:

$$Z_{i+1} = Z_i - \frac{F(Z_i)}{F'(Z_i)} \quad [5.15]$$

Per a obtenir la solució del vapor o del gas prenem com a valor inicial de Z ($Z_1 = 1$), ja que sabem que la fase vapor o la fase gas és la que més es pot apropar al comportament de gas ideal (i en els gasos ideals $Z = 1$)

Buscar arrels de vapor Newton Rapshon				
Iteració	Zi	Zi+1	1-(Zi/Zi+1)	
1	1	0,99803715	0,00196671	
2	0,99803715	0,99802161	1,5569E-05	
3	0,99802161	0,99802161	9,6997E-10	
4	0,99802161	0,99802161	0	
5	0,99802161	0,99802161	0	
6	0,99802161	0,99802161	0	
7	0,99802161	0,99802161	0	
8	0,99802161	0,99802161	0	
9	0,99802161	0,99802161	0	
10	0,99802161	0,99802161	0	
Arrel del vapor				

Taula 5.4. Taula pròpia d'iteracions per trobar l'arrel del vapor basada en el mètode de Newton Rapshon per l'aigua a $T = 323,55$ K i $P = 10$ kPa

D'altra banda a l'hora de buscar la solució del líquid apliquem el mateix mètode de Newton-Rapshon però partint de la solució inicial de Z del líquid saturat que ens dona l'equació d'estat de Rackett Spencer Danner. Aquest valor inicial de Z de líquid saturat, fa convergir l'equació d'estat de Koziol (equació [5.1]) al valor de Z correcte de la fase líquida. L'equació de Rackett-Spencer-Danner és:

$$v_L^s = \frac{R \cdot T_c}{P_c} \cdot Z_{Ra}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad [5.16]$$

On:

v_L^s : Volum molar del líquid saturat ($m^3/kmol$)

P_c : Pressió crítica de la substància (bars)

T_c : Temperatura crítica de la substància (K)

R : Constant universal dels gasos: $R = 0,0831447 \frac{\text{bar} \cdot m^3}{K \cdot kmol}$

$Z_{Ra} \approx Z_c$ = Factor de compressibilitat de Rackett (a efectes pràctics s'agafa Z_c)

Finalment el factor de compressibilitat inicial per la fase líquida, $(Z_L)_1$, és:

$$(Z_L)_1 = \frac{P \cdot v_L^s}{R \cdot T} \quad [5.17]$$

Una vegada apliquem aquest mètode per a trobar la solució inicial de Z de la fase líquida, ja podem aplicar Newton Rapshon iniciant la iteració amb el valor del factor de compressibilitat de l'Eq. [5.17]:

Buscar arrels líquid Newton rapson				
VL saturat(m 0,01719866				
ZL 6,3932E-05				
Iteració	Zi	Zi+1	1-(Zi/zi+1)	
1	6,3932E-05	6,4918E-05	0,01517726	
2	6,4918E-05	6,4871E-05	0,00072102	
3	6,4871E-05	6,4871E-05	1,6648E-06	
4	6,4871E-05	6,4871E-05	8,8678E-12	
5	6,4871E-05	6,4871E-05	2,2204E-16	
6	6,4871E-05	6,4871E-05	0	
7	6,4871E-05	6,4871E-05	0	
8	6,4871E-05	6,4871E-05	0	
9	6,4871E-05	6,4871E-05	0	
10	6,4871E-05	6,4871E-05	0	
		Arrel del líquid		

Taula 5.5. Taula pròpia d'iteracions per tal de trobar l'arrel del líquid basada en el mètode de Newton Rapshon per l'aigua a T = 323,55 K i P = 10 kPa

Com podem observar, coincideixen exactament els valors de les arrels del vapor i del líquid donades en les Taules 5.4 i 5.5 amb els valors de la Figura 5.1 obtinguts amb l'aplicatiu d'internet [22]. Després d'aplicar aquesta metodologia a diferents condicions de P i T per l'aigua i després per a diferents substàncies (i més concretament en tots els càlculs realitzats en aquest projecte), podem afirmar que el mètode proposat és eficient i fiable en l'obtenció de les arrels amb significat físic i per tant les arrels que ens interessen de la quíntica de Koziol (Equació [5.1])

Tot i així per assegurar-nos de que les arrels trobades tenen sentit físic i no ens ha donat cap valor erroni, ho comprovem aplicant el *criteri d'estabilitat mecànica* de les arrels trobades [4]: El mètode que ens determina si l'arrel trobada té sentit físic ve donat per el següent criteri:

$$\text{Si } \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0 \rightarrow \text{Arrel amb significat físic} \quad [5.18.a]$$

$$\text{Si } \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0 \rightarrow \text{Arrel sense significat físic} \quad [5.18.b]$$

Si la derivada parcial de la pressió respecte el volum específic a temperatura de qualsevol equació d'estat per una Z donada es positiva vol dir que l'arrel que hem trobat **no té sentit físic**, mentre que si dóna un valor negatiu vol dir que ens trobem davant una arrel que si que en té.

Fins aquí hem calculat les arrels del líquid i del vapor però com que nosaltres volem les arrels en el punt de saturació haurem de fer intervenir el concepte de les fugacitats i es que en el punt de saturació les fugacitats (o els coeficients de fugacitat) del líquid i del vapor han de coincidir. D'aquesta manera es van calcular les fugacitats per les dues arrels (la del líquid i la del vapor):

$$\ln(\varphi) = \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P(v-b)}{RT} \right) + A(v) - \frac{a(T)}{2\sqrt{\Delta} \cdot RT} \varnothing(v) \quad [5.19]$$

On:

$$A(v) = \frac{(d-b)(3b+d-4v)+e^2}{2(v-b)^2} \quad [5.20]$$

$$\varnothing(v) = \ln \left[\frac{1+\frac{v_2}{v}}{1+\frac{v_1}{v}} \right] \quad [5.21]$$

$$\Delta = \left(\frac{c}{2} \right)^2 + bc \quad [5.22]$$

$$v_1 = \frac{c}{2} - \sqrt{\Delta} \quad [5.23]$$

$$v_2 = \frac{c}{2} + \sqrt{\Delta} \quad [5.24]$$

Per a una determinada substància, fixada una temperatura (T) i proposant un valor inicial de la pressió de saturació (P), es calcula els coeficients de fugacitat de la fase líquida i vapor amb els factors de compressibilitat (o els volums específics) de cada fase trobats amb l'equació d'estat. Després de veure que no coincidien es va decidir que s'hauria de programar el càlcul per obtenir la igualtat dels coeficients de fugacitat de les dues fases, ja que sinó s'hauria d'anar provant amb diferents pressions de saturació, la qual cosa es faria molt llarg.

Es va optar per generar un full MS-Excel on hi posaríem totes les dades i funcions per mirar d'automatitzar i agilitzar una mica el treball. Es va començar ficant totes les dades que es trobaven en les taules dels fluids que s'havien d'estudiar i seguidament en un altre columna es calculaven tot els paràmetres que eren funció de les dades inicials, es a dir: Θ , m, $\alpha(T)$, a(T), b, c, d, e, i també A, B, C, D, E. Acte seguit es generaria l'equació d'estat estàndard basada en el factor de compressibilitat i es buscarien les solucions per el mètode de Newton Rapshon com s'ha explicat anteriorment.

resultats	
Θ	-0,118146303
m	0,79534445
$\alpha(T)$	1,735491682
a(t)	1432448,581
b	0,010260462
c	0,155804084
d	0,014883826
e	0,01150444
A	0,001979395
B	3,81411E-05
C	0,000579169
D	5,53275E-05
E	4,27654E-05
Termes que acompanyen a les Z	
Z^5	1
Z^4	-0,999535254
Z^3	0,001510797
Z^2	-1,45196E-07
Z^1	3,36189E-12
TI	-1,80561E-18

Taula 5.6. Taula pròpia on es mostren els valors dels paràmetres i els valors que prenen els termes de l'equació quàntica de Koziol.

Ara, per tal de obtenir les pressions de saturació es calculen els coeficients de fugacitat, també explicat anteriorment, i es programa la funció del software MS-Excel anomenada **Solver**. Solament li hem de dir que volem que ens calculi la pressió a la qual els coeficients de fugacitat del líquid i del vapor coincideixen, però hem d'acotar una mica la recerca i ficar-li algunes restriccions. Aquestes restriccions són: que la temperatura ha de ser més petita o igual que la temperatura crítica, que la pressió ha de ser més gran o igual que zero i que la pressió ha de ser més petita o igual que la pressió crítica. Amb aquestes restriccions assegurem una bona predicció. De totes formes, el valor inicial de pressió no serà qualsevol, i per tal de millorar el funcionament de l'eina Solver, hi posarem una pressió de saturació inicial que genera la correlació de Lee-Kesler, la qual dóna una aproximació de la pressió de saturació (P_s) fixada una temperatura. Aquesta correlació de Lee-Kesler [3] es defineix de la manera següent:

$$\ln(P_r^s) = f^{(0)}(T_r) + \omega \cdot f^{(1)}(T_r) \quad [5.25]$$

On:

$$f^{(0)}(T_r) = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \cdot \ln(T_r) + 0,169347 \cdot T_r^6 \quad [5.26]$$

$$f^{(1)}(T_r) = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \cdot \ln(T_r) + 0,43577 \cdot T_r^6 \quad [5.27]$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad [5.28]$$

$$P_r^s = \frac{P_s}{P_c} \quad \rightarrow \quad P_s = P_r^s \cdot P_c \quad [5.29]$$

Una vegada hi fiquem el valor aproximat de la pressió de saturació que obtenim mitjançant Lee-Kesler, l'eina Solver de MS-Excel treballa molt millor i gairebé sempre ens trobarà alguna solució, sempre i quant no estiguem treballant a una temperatura massa propera a la crítica.

F0 (Tr)	-5,369949839
F1 (Tr)	-6,778242963
w	0,3442
ln (Pr sat)	-7,703021067
Pr sat	0,000451461
Ps (pa)	9961,040494

Taula 5.7. Taula pròpia on es mostren les dades inicials de P_s de la correlació de Lee-Kesler

En resum per cercar les condicions de saturació amb l'equació de Koziol (i en general amb altres equacions d'estat), primer de tot seleccionem la substància a estudiar. Busquem i seleccionem les dades característiques de la substància que hem d'utilitzar. Acte seguit ens fiquem a calcular els paràmetres i generem l'equació d'estat quíntica en Z. Una vegada tenim l'equació d'estat podem calcular les arrels, recordant que per la fase líquida el valor inicial el marcarà Rackett-Spencer-Danner [3] i que per la fase vapor prendrem el valor inicial de Z la unitat. Sempre hem de comprovar el significat físic de les arrels mitjançant el mètode de l'Equació [5.18]. Després calcularem els coeficients de fugacitat i per tal d'obtenir la pressió de saturació (P_s) a una temperatura donada, haurem de programar l'eina **Solver** per que ens calculi la pressió que faci que els coeficients de fugacitat coincideixin. Hem de recordar d'utilitzar la correlació de Lee-Kesler que ens dóna un valor aproximat de la pressió de saturació i d'aquesta manera ajudarem a l'eina Solver a donar-nos un resultat bo més ràpidament (ja que la P_s inicial és bastant bona).

5.2. Substàncies estudiades

Per tal de fer un estudi complert d'aquesta equació d'estat de Koziol, es va tenir que triar algunes substàncies que fossin força significatives i diferents per poder veure el comportament de l'equació d'estat per un ventall com més ampli possible millor de tipus de substàncies. S'estudien substàncies polars aigua (H_2O) i l'alcohol metanol (CH_3OH) i els hidrocarburs metà (CH_4) i n-pentà (C_5H_{12}), les quals són dues substàncies no-polars.

5.3. Resultats de l'estudi

Tot l'estudi s'ha portat a cap mitjançant un full de càlcul MS-Excel programat per donar les pressions de saturació i els volums del líquid i vapor saturat.

Definició de l'**error relatiu** representat en les gràfiques i en les taules respectivament:

$$\frac{(v_{exp}-v_{calc})}{v_{exp}} 100 \quad [5.30.a] \quad ; \quad \frac{|(v_{exp}-v_{calc})|}{v_{exp}} 100 \quad [5.30.b]$$

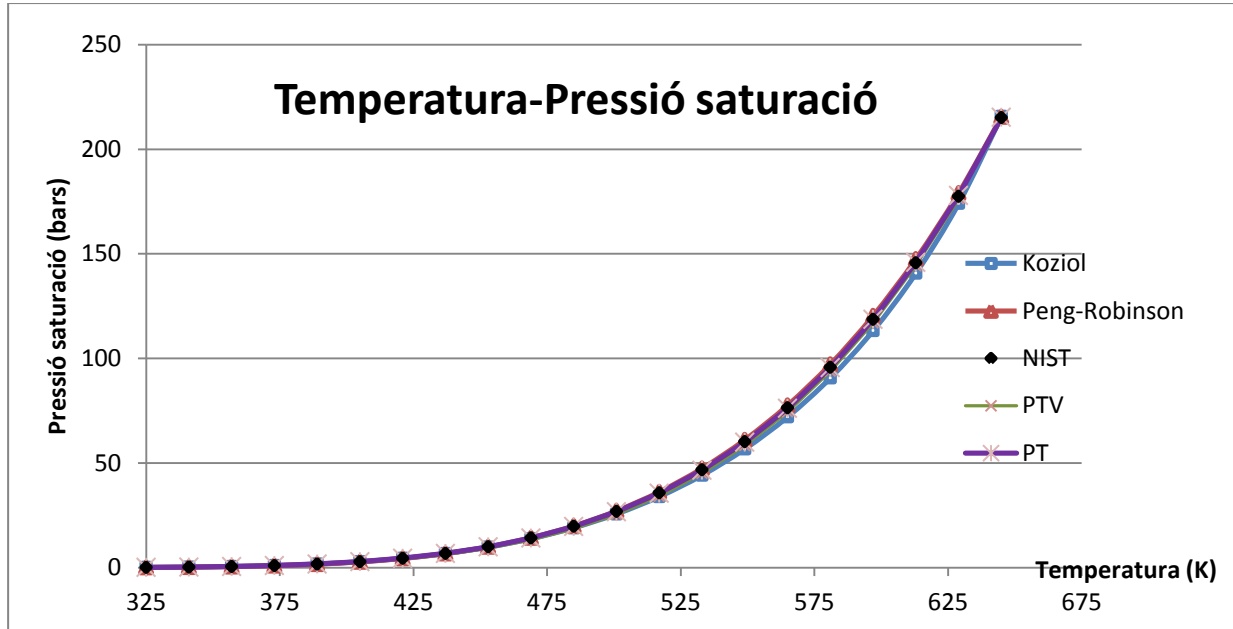
La primera equació s'utilitza per obtenir les gràfiques d'errors relatius en % (el qual es representarà amb el seu signe + o -) i la segona equació s'utilitzarà per poder predir els valors d'errors relatius mitjans de tota una sèrie de dades, expressant-ho valor absolut (es a dir sense considerar el signe).

5.3.1. Predicció de la Pressió de saturació

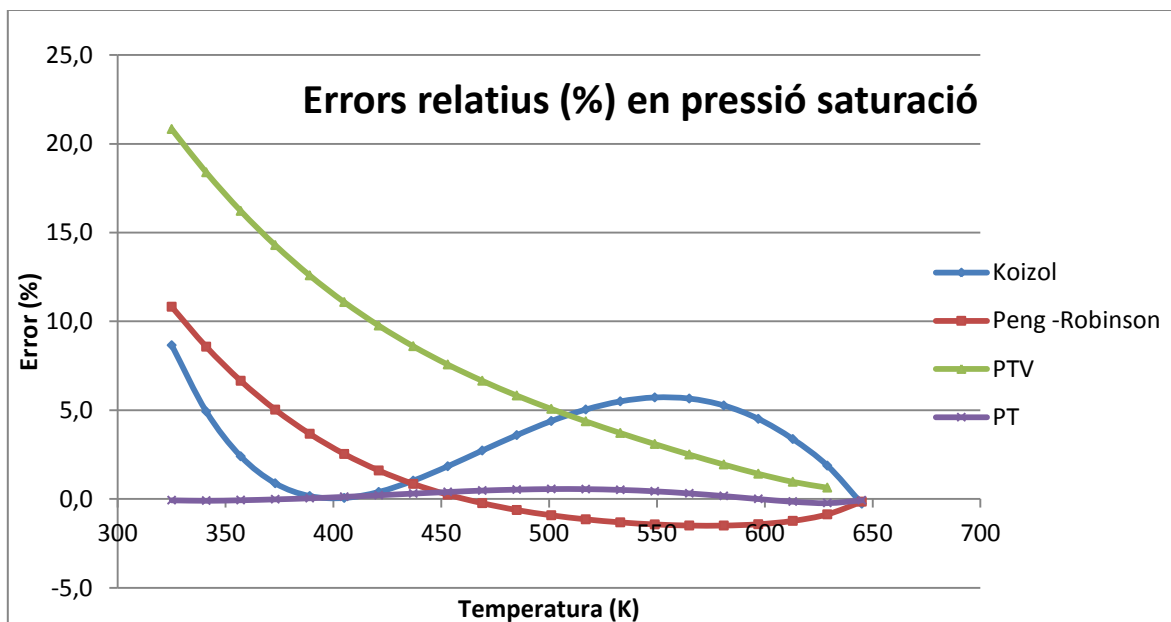
En aquest apartat veurem els resultats de predicció de les equacions d'estat estudiades en aquest projecte alhora de calcular les pressions de saturació. Primer de tot veurem una gràfica en la que es veurà la bondat de les diferents equacions d'estat i després veurem la taula amb les dades on es podran valorar els errors generats per les mateixes equacions d'estat en tant per cent.

5.3.1.1. Aigua (H₂O)

En les gràfiques següent veurem el comportament predictiu de la pressió de saturació de les equacions d'estat sobre una substància polar com l'aigua.



Gràfic 5.1. Gràfic P-T. Predicció de la Pressió de Saturació per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (aigua).



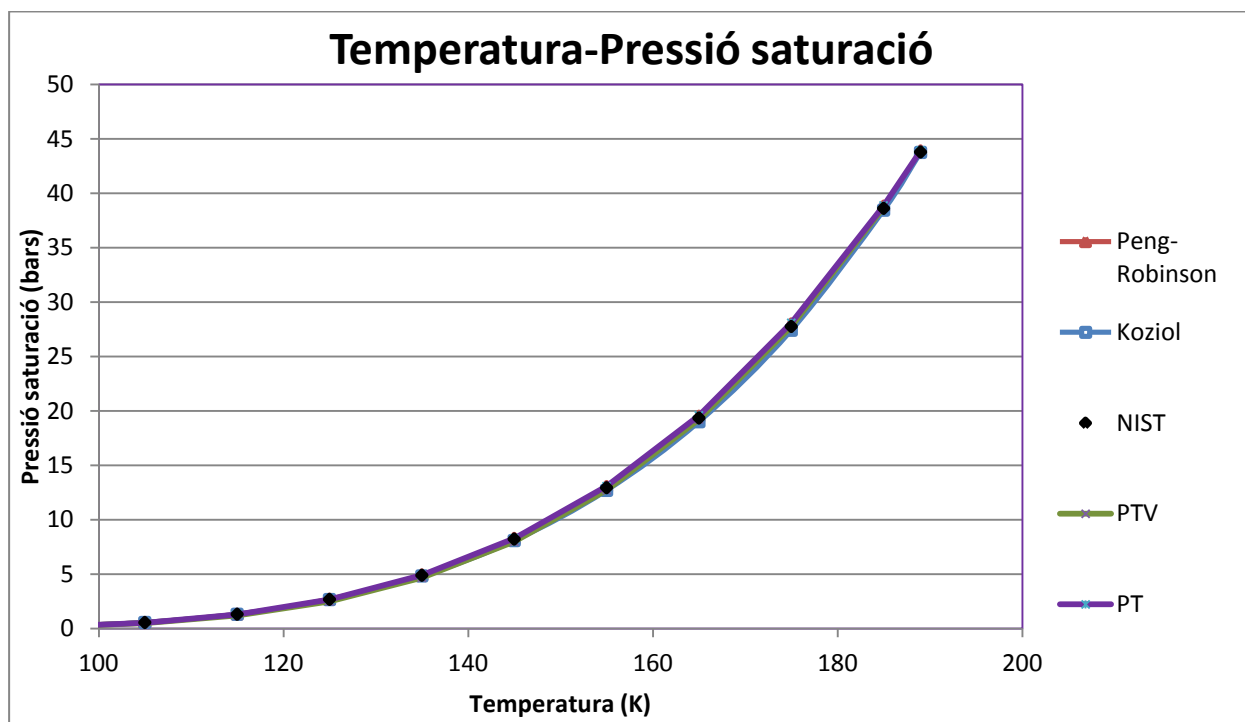
Gràfic 5.2. Gràfic % error- T. Predicció de la Pressió de Saturació per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST(aigua).

Temp (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error Patel-Teja	% Error P-T-V
325	8,65420146	10,8209593	0,06651393	20,8255118
341	4,92293478	8,57311605	0,0922178	18,3890043
357	2,399821	6,65245991	0,0626	16,2171
373	0,88153648	5,02762986	0,0144	14,2910
389	0,16213419	3,66814236	0,0460	12,5862
405	0,05602633	2,53168989	0,1261	11,0844
421	0,39323467	1,60231445	0,2139	9,7627
437	1,02924337	0,84838075	0,3083	8,5992
453	1,8396924	0,24235511	0,3960	7,5696
469	2,72558793	0,23727624	0,4755	6,6543
485	3,59276475	0,62398949	0,5275	5,8227
501	4,38689281	0,91861936	0,5601	5,0710
517	5,03640275	1,14823713	0,5551	4,3713
533	5,49397539	1,31879166	0,5132	3,7150
549	5,71473674	1,43416772	0,4342	3,0943
565	5,65126236	1,49678196	0,3172	2,5018
581	5,26216998	1,49855411	0,1700	1,9403
597	4,50790161	1,42437116	0,0047	1,4178
613	3,37154326	1,23550401	0,1453	0,9650
629	1,87638013	0,86828526	0,2237	0,6372
645	0,26775273	0,15366953	0,0705	0,0000
E. mitjos(%)	3,24886643	2,49168073	0,2535	7,4055

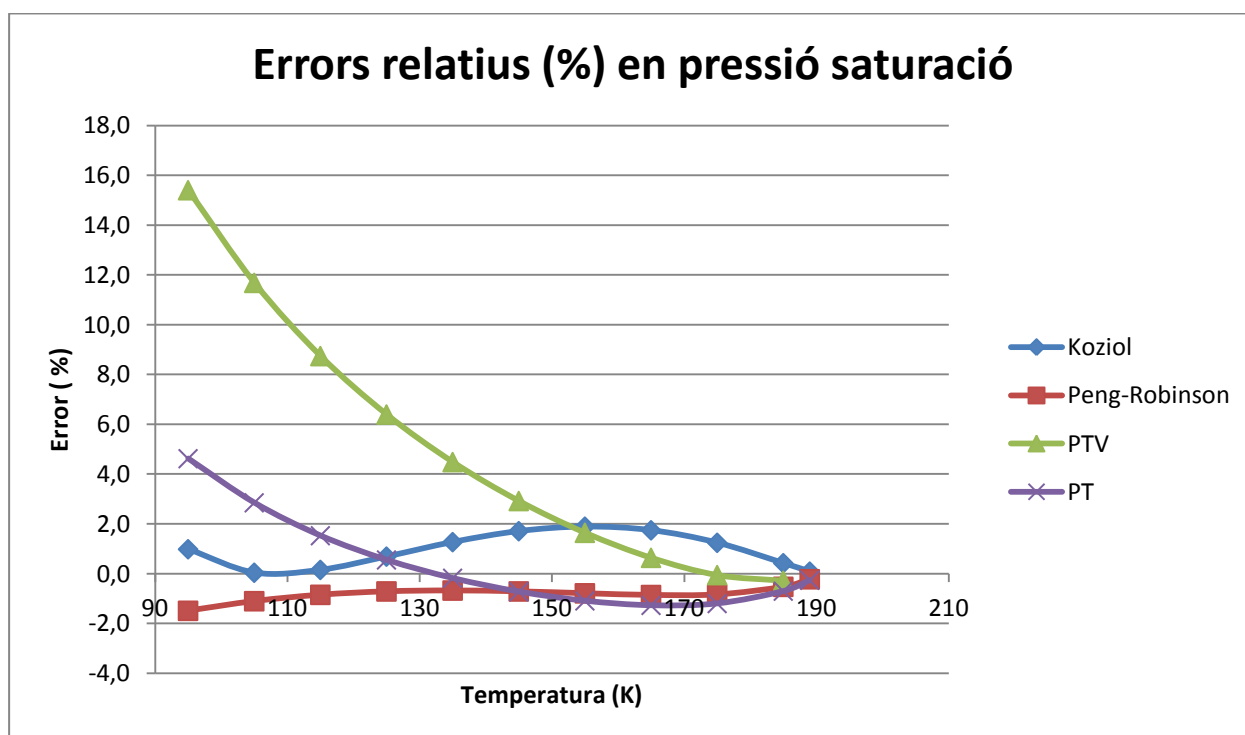
Taula 5.8. *Errors relatius(%) originats per les Equacions d'estat a l'hora de predir la pressió de saturació per H₂O.*

5.3.1.2. Metà (CH₄)

En les gràfiques següent veurem el comportament predictiu de la pressió de saturació de les equacions d'estat sobre una substància no polar com el metà.



Gràfic 5.3. Gràfic P-T. Predicció de la Pressió de Saturació per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metà).



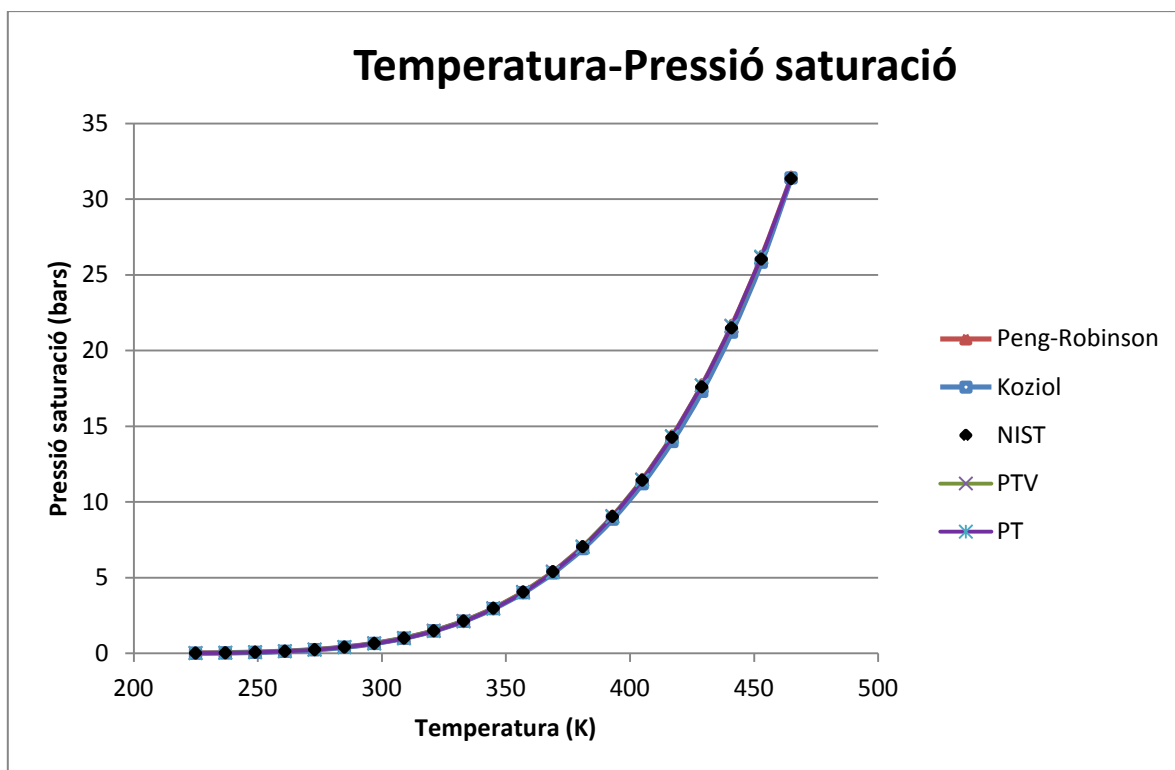
Gràfic 5.4. Gràfic % error- T. Predicció de la Pressió de Saturació per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST(metà).

Temp (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error PT	% Error PTV
95	0,98410295	1,48877113	4,62276053	15,4075196
105	0,04079678	1,1032868	2,8504532	11,6850843
115	0,15301414	0,84713713	1,52787232	8,74396793
125	0,68834648	0,71067123	0,55439798	6,39618991
135	1,27052106	0,67502804	0,18068726	4,4856531
145	1,70914215	0,71147445	0,72277156	2,92143048
155	1,89034749	0,78687259	1,09189189	1,6446332
165	1,74580125	0,8562865	1,27280244	0,63945016
175	1,24329191	0,83558437	1,1993517	0,05506933
185	0,42364762	0,52567522	0,70153041	0,28280291
189	0,08539593	0,22148141	0,26292355	
E.mitjos(%)	0,93040071	0,7965699	1,36249481	5,22618009

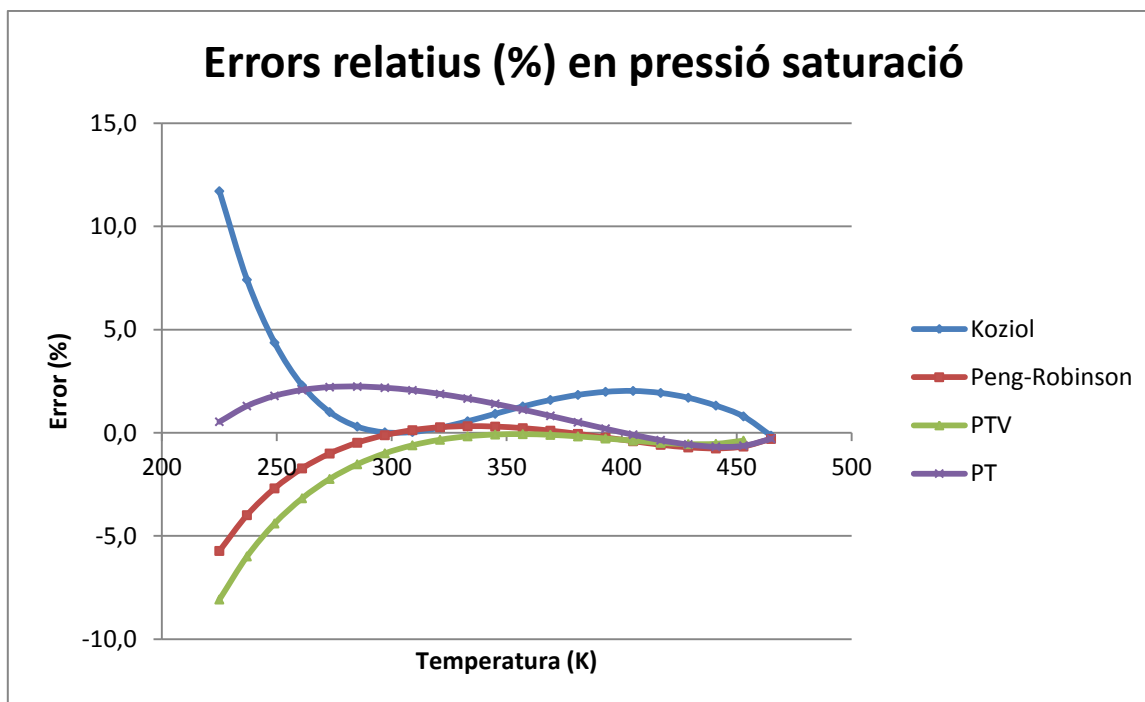
Taula 5.9. Errors relatius (%) originats per les Equacions d'estat alhora de predir la pressió de saturació per CH_4 .

5.3.1.3. n-Pentà (C_5H_{12})

En les gràfiques següent veurem el comportament predictiu de la pressió de saturació de les equacions d'estat sobre un hidrocarbur pesat com el n-pentà.



Gràfic 5.5. Gràfic P-T. Predicció de la Pressió de Saturació per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (n-Pentà).



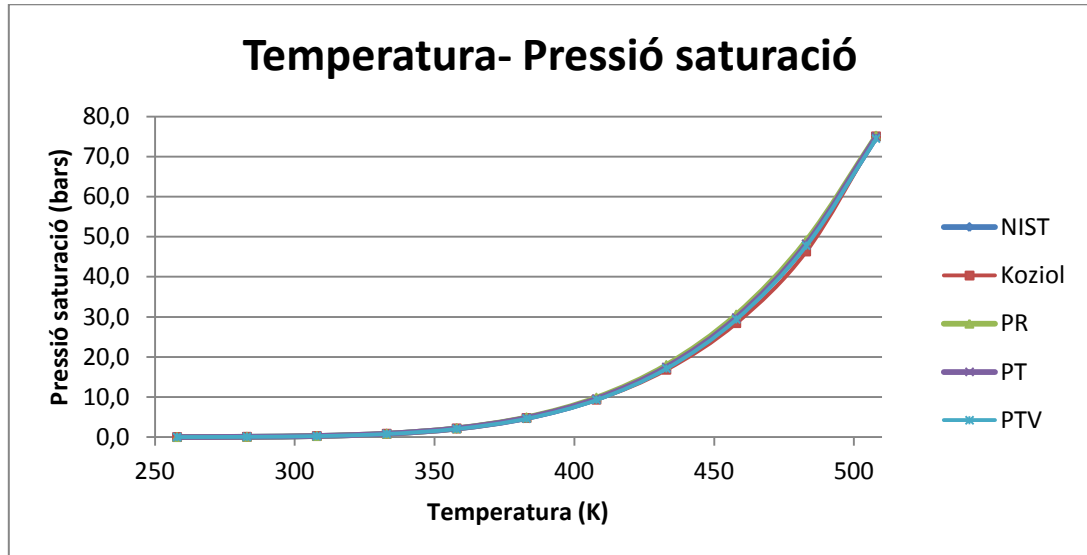
Gràfic 5.6. Gràfic % error- T. Predicció de la Pressió de Saturació per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST(n-pentà).

Temp (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error PT	% Error PTV
225	11,7066563	5,72232972	0,53534572	8,0753354
237	7,41366958	3,99025648	1,29818026	5,98939676
249	4,36674523	2,69204056	1,78658596	4,39324417
261	2,29522622	1,72414021	2,07230329	3,17225196
273	1,00485957	1,00527139	2,21275019	2,23540071
285	0,30104264	0,48215772	2,24019776	1,52479319
297	0,02290916	0,11772252	2,18125725	0,99441017
309	0,03976538	0,12545979	2,0583557	0,60592504
321	0,24704619	0,26852846	1,87969925	0,33727175
333	0,56034079	0,31832225	1,65916113	0,17011516
345	0,91989525	0,29879809	1,40334385	0,08409991
357	1,27693181	0,22335201	1,1214492	0,06451294
369	1,59163391	0,10198027	0,82140473	0,09994067
381	1,83643619	0,05396271	0,50977719	0,17495278
393	1,98668097	0,2318661	0,20037169	0,27617067
405	2,0286564	0,40850245	0,08957313	0,38156053
417	1,93158559	0,58201318	0,35679237	0,48668162
429	1,7000966	0,70799477	0,56082732	0,547247
441	1,31844615	0,75785066	0,67271458	0,53370551
453	0,79652815	0,66556571	0,62685306	0,37990629
465	0,13755382	0,29724127	0,28831127	
E.Mitjos(%)	2,07060505	0,98930268	1,17025023	1,52634611

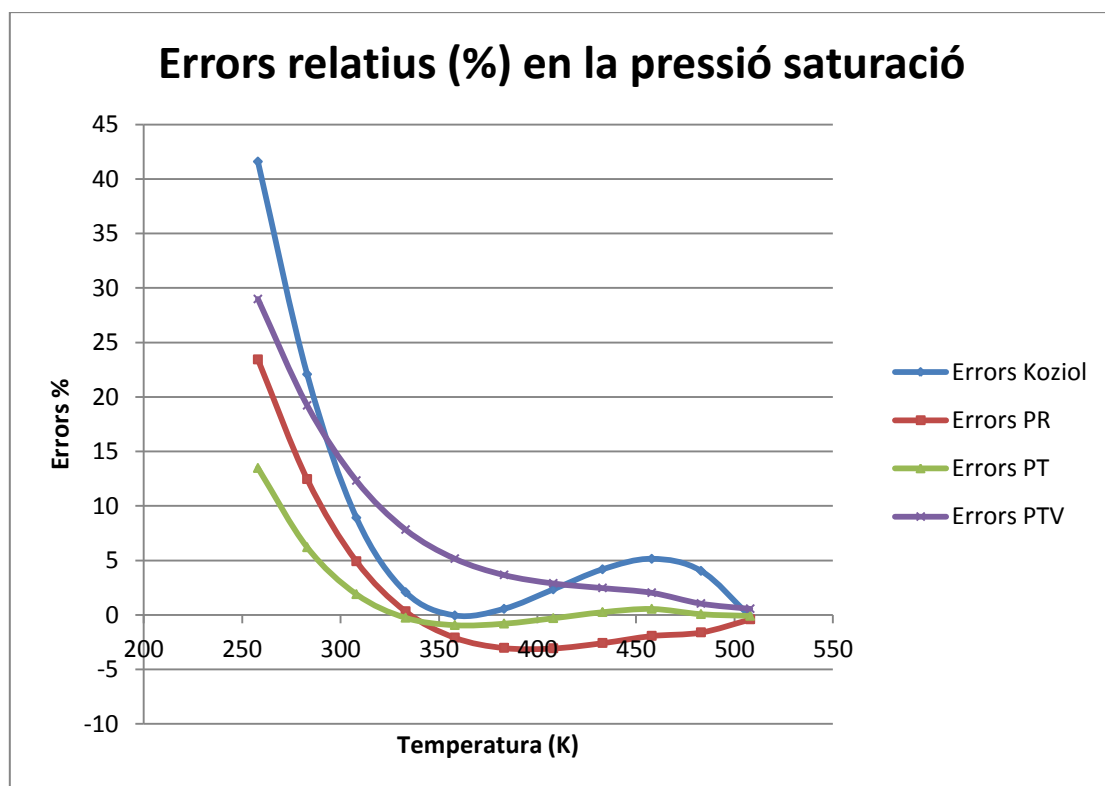
Taula 5.10. *Errors absoluts originats per les Equacions d'estat a l'hora de predir la pressió de saturació per C_5H_{12} .*

5.3.1.4. Metanol (CH_3OH)

En les gràfiques següent veurem el comportament predictiu de la pressió de saturació de les equacions d'estat sobre un alcohol com es el metanol.



Gràfic 5.7. Gràfic P-T. Predicció de la Pressió de Saturació per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metanol).



Gràfic 5.8. Gràfic % error- T. Predicció de la Pressió de Saturació per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metanol).

Temperat. (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error PT	% Error PTV
258	41,5899011	23,4390993	13,4766291	28,9798704
283	22,0733427	12,4579581	6,20592384	19,2212759
308	8,91117582	4,92109709	1,90157806	12,3261081
333	2,07840948	0,33135785	0,26247343	7,82550862
358	0,05589715	2,08216881	0,93627725	5,16117011
383	0,55222039	3,0267534	0,79904616	3,66682703
408	2,33599397	3,06409599	0,30023747	2,89357785
433	4,17826186	2,57755474	0,2549042	2,46977646
458	5,1422283	1,92383366	0,55323974	2,03821656
483	4,03550566	1,60334756	0,0725028	1,04404027
508	0,16121583	0,40714438	0,08676848	0,56466254
E.Mitjos(%)	8,28310475	5,07585554	2,48495805	8,61910337

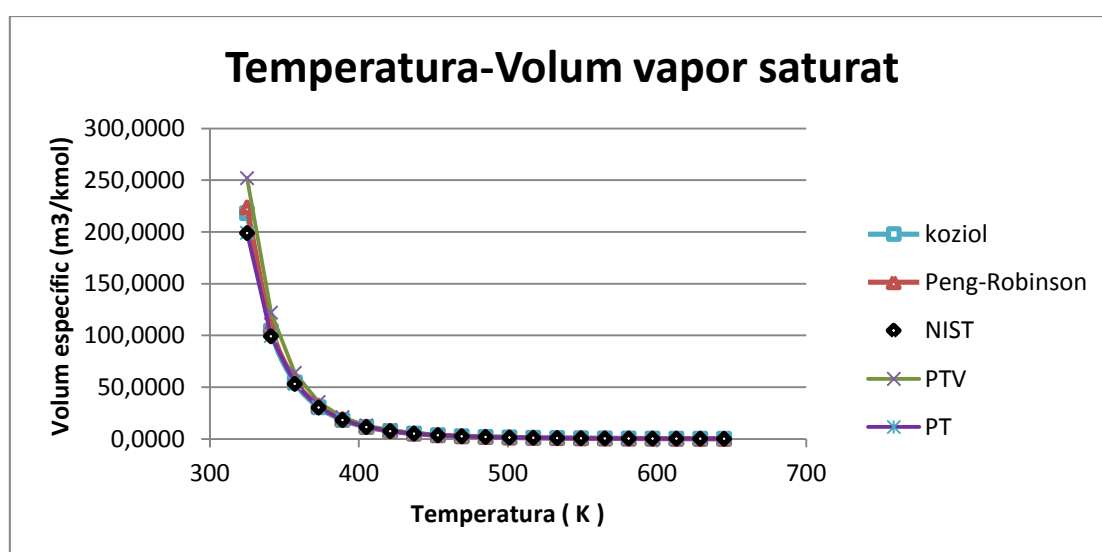
Taula 5.11. Errors relatius originats per les Equacions d'estat alhora de predir la pressió de saturació per CH_3OH .

5.3.2. Predicció del volum específic del vapor saturat.

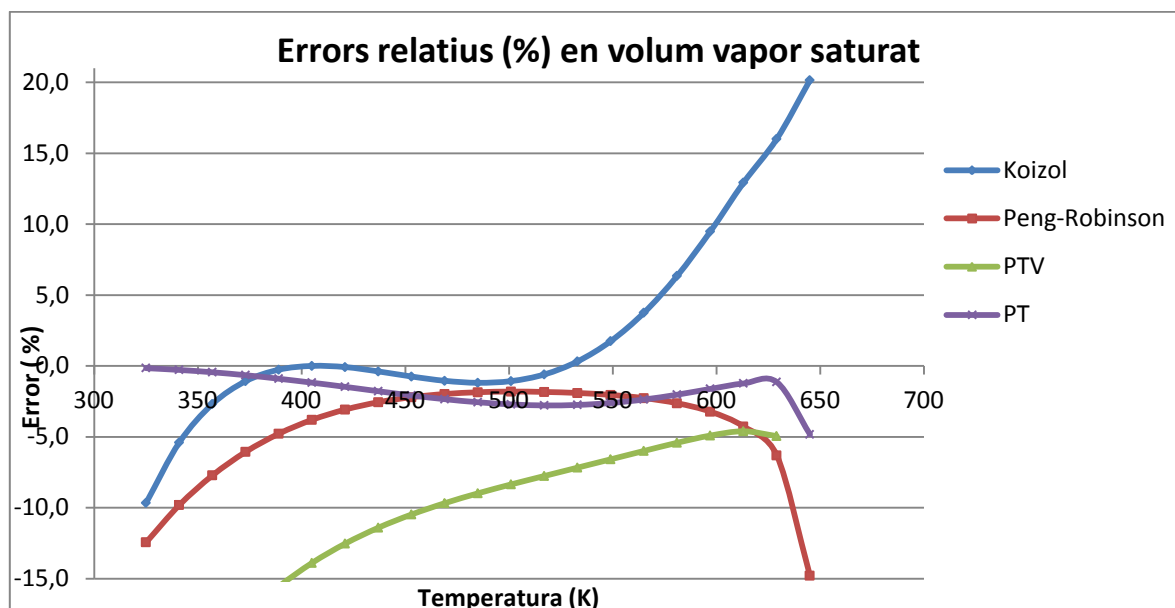
En aquest apartat veurem els resultats de predicció de les equacions d'estat estudiades en aquest projecte alhora de calcular els volums del vapor saturat. Primer de tot veurem una gràfica en la que es veurà la bondat de les diferents equacions d'estat i després veurem la taula amb les dades on es podran valorar els errors generats per les mateixes equacions d'estat en tant per cent.

5.3.2.1. Aigua (H_2O)

En les gràfiques següents veurem el comportament predictiu del volum específic del vapor saturat de les equacions d'estat sobre una substància polar com l'aigua.



Gràfic 5.9. Gràfic V-T. Predicció del volum del vapor saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (aigua).

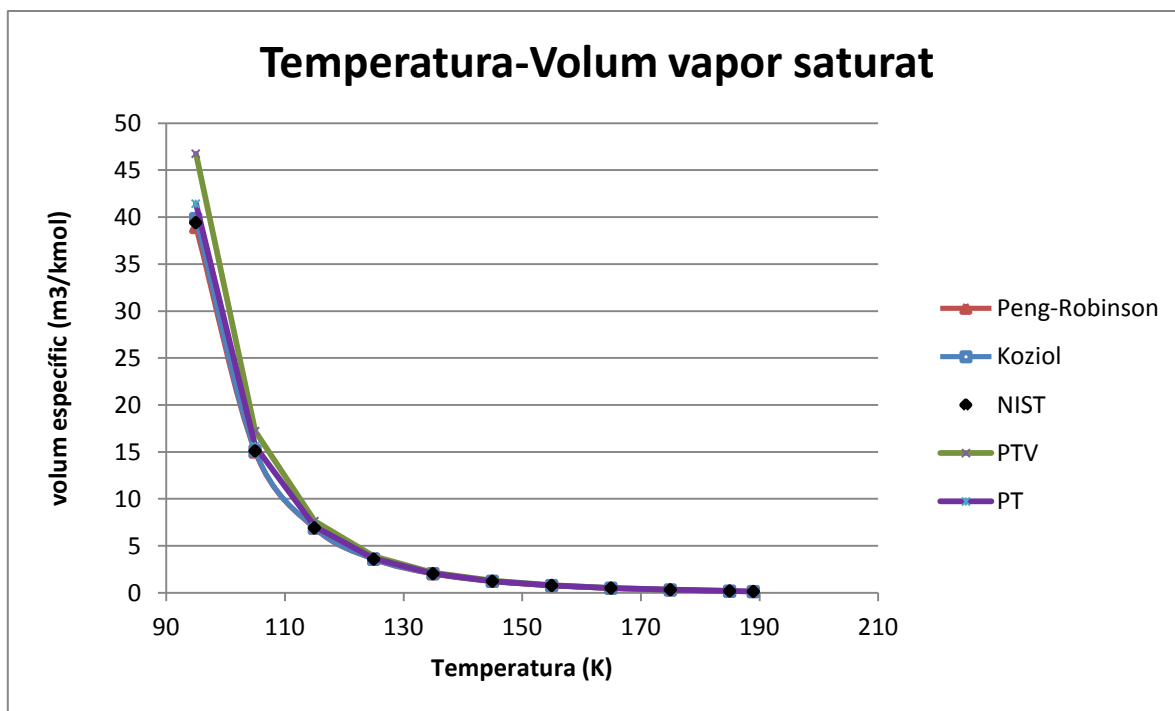


Gràfic 5.10. Gràfic % error- T. Predicció del volum del vapor saturat per Koizol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST(aigua).

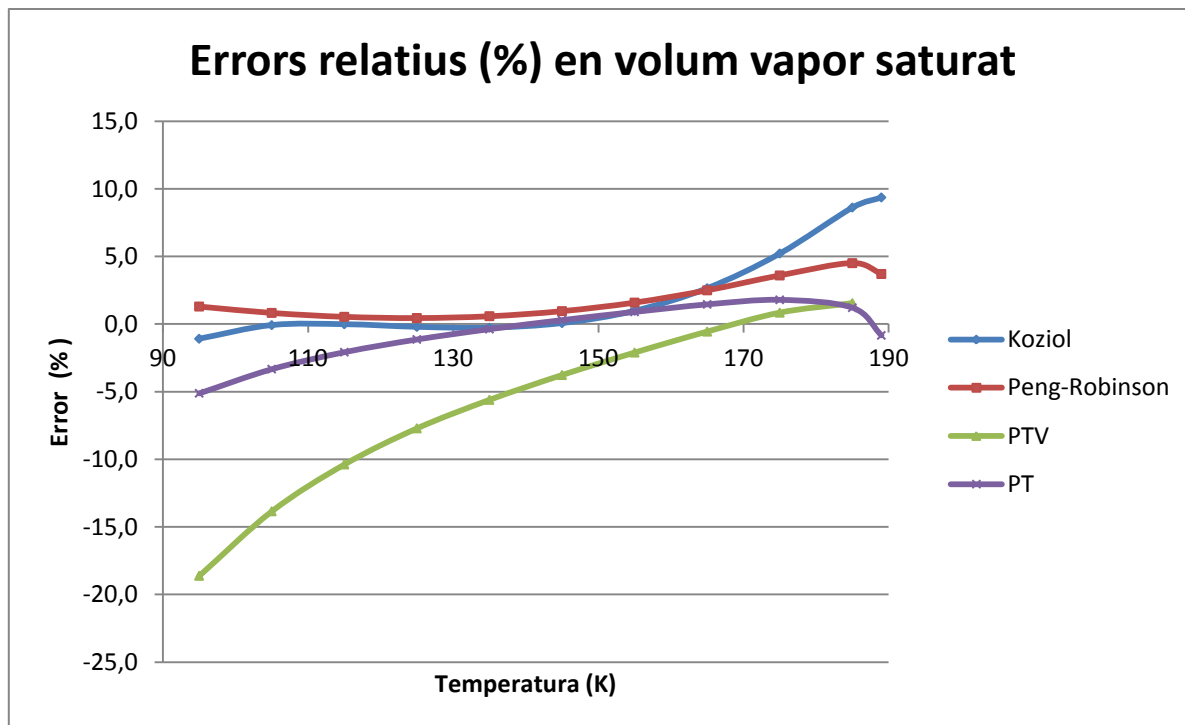
Temp (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error P-T	% Error P-T-V
325	9,66022527	12,438234	0,14240459	26,661588
341	5,40004036	9,81075464	0,2700565	23,0445924
357	2,68281712	7,71455028	0,43518292	20,0519666
373	1,07565826	6,06111864	0,64187783	17,5835343
389	0,26562363	4,78112626	0,89254289	15,5590629
405	0,00091872	3,8026074	1,1707061	13,893604
421	0,08313155	3,07998286	1,46519165	12,5308
437	0,3900468	2,56098045	1,7775354	11,4070
453	0,75073639	2,21029798	2,07500856	10,4748
469	1,05183626	1,98460428	2,33938738	9,6788
485	1,19150345	1,86151724	2,55448276	8,9838
501	1,07051493	1,81343284	2,70641791	8,3535
517	0,5989151	1,84134568	2,77724694	7,7614
533	0,32085702	1,9141143	2,74251356	7,1720
549	1,75155931	2,05158164	2,6051994	6,5846
565	3,75432231	2,275374	2,36002867	5,9941
581	6,3510601	2,63594416	2,01740553	5,4182
597	9,48697787	3,22964213	1,60945111	4,9097
613	12,933104	4,27661978	1,22445836	4,6078
629	16,0114446	6,31253149	1,13150507	4,9464
645	20,1571065	14,7961726	4,82532642	0,0000
E. mitjos (%)	4,52325712	4,6405968	1,79828236	11,2809

Taula 5.12. Errors relatius (%) originats per les equacions d'estat a l'hora de predir el volum del vapor saturat per l'aigua.

5.3.2.2. Metà (CH₄)



Gràfic 5.11. Gràfic V-T. Predicció del volum del vapor saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metà).

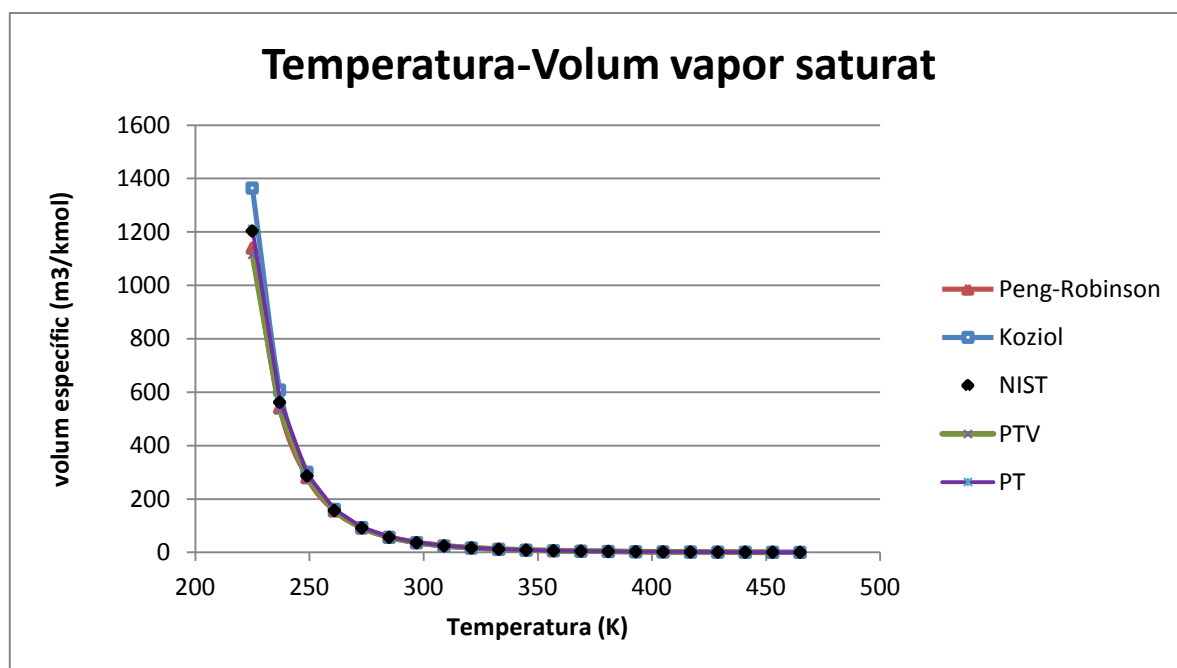


Gràfic 5.12. Gràfic % error- T. Predicció del volum del vapor saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metà)

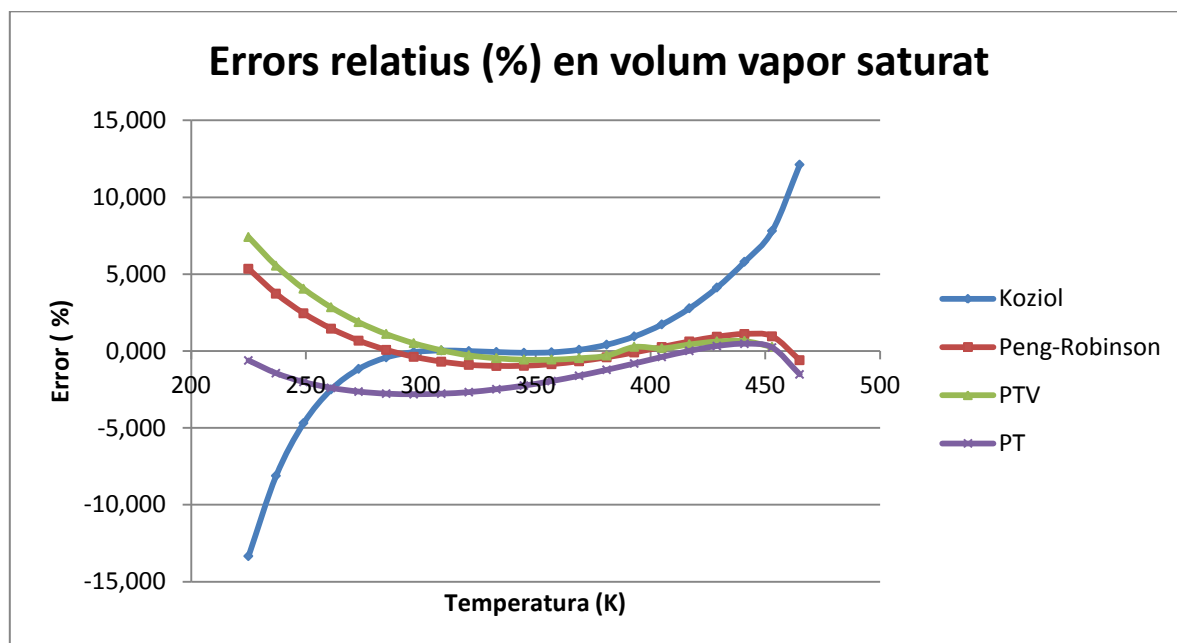
Temp (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error P-T	% Error P-T-V
325	9,66022527	12,438234	0,14240459	26,661588
341	5,40004036	9,81075464	0,2700565	23,0445924
357	2,68281712	7,71455028	0,43518292	20,0519666
373	1,07565826	6,06111864	0,64187783	17,5835343
389	0,26562363	4,78112626	0,89254289	15,5590629
405	0,00091872	3,8026074	1,1707061	13,893604
421	0,08313155	3,07998286	1,46519165	12,5308
437	0,3900468	2,56098045	1,7775354	11,4070
453	0,75073639	2,21029798	2,07500856	10,4748
469	1,05183626	1,98460428	2,33938738	9,6788
485	1,19150345	1,86151724	2,55448276	8,9838
501	1,07051493	1,81343284	2,70641791	8,3535
517	0,5989151	1,84134568	2,77724694	7,7614
533	0,32085702	1,9141143	2,74251356	7,1720
549	1,75155931	2,05158164	2,6051994	6,5846
565	3,75432231	2,275374	2,36002867	5,9941
581	6,3510601	2,63594416	2,01740553	5,4182
597	9,48697787	3,22964213	1,60945111	4,9097
613	12,933104	4,27661978	1,22445836	4,6078
629	16,0114446	6,31253149	1,13150507	4,9464
645	20,1571065	14,7961726	4,82532642	0,0000
E. mitjos(%)	4,52325712	4,6405968	1,79828236	11,2809

Taula 5.13. *Errors relatius (%) originats per les equacions d'estat alhora de predir el volum del vapor saturat pel metà.*

5.3.2.3. n-Pentà (C₅H₁₂)



Gràfic 5.13. Gràfic V-T. Predicció del volum del vapor saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (n-pentà).

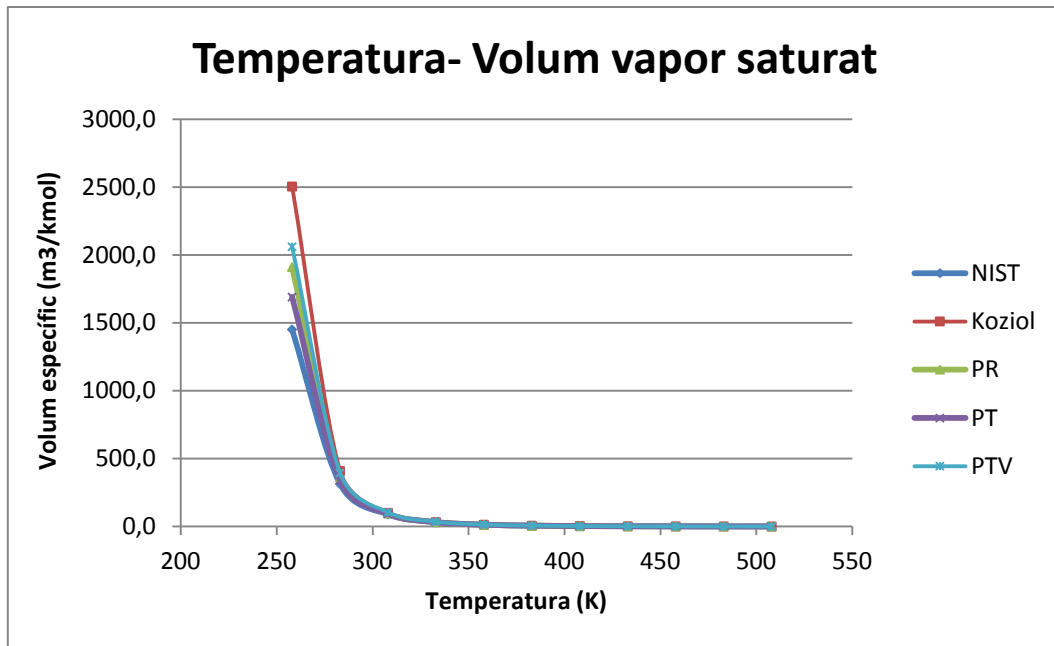


Gràfic 5.14. Gràfic % error- T. Predicció del volum del vapor saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (n-pentà)

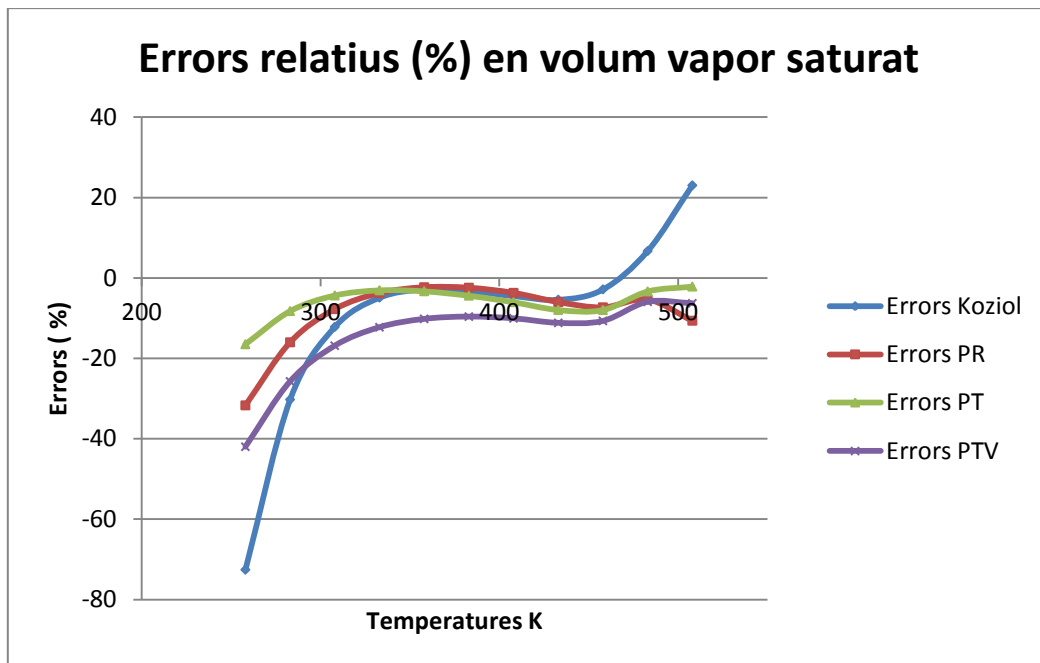
Temp. (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error PT	% Error PTV
225	13,3402541	5,34548626	0,61747363	7,41084628
237	8,11674044	3,72637904	1,44461629	5,54683306
249	4,69003626	2,45046019	2,01872124	4,04671594
261	2,49691966	1,45030168	2,40152429	2,84268022
273	1,16124333	0,66972896	2,64197262	1,87745029
285	0,4157472	0,06920293	2,77533763	1,11010681
297	0,06578046	0,38043031	2,81263533	0,5096341
309	0,03825517	0,69629326	2,77431907	0,05701413
321	0,00237023	0,90424271	2,67658213	0,27571699
333	0,06210921	0,97540642	2,48603585	0,46235932
345	0,11345535	0,9646684	2,25077069	0,55776482
357	0,08140882	0,85888623	1,95721016	0,5537808
369	0,08113424	0,66997214	1,61039174	0,46158417
381	0,41312337	0,41258685	1,22595702	0,296805
393	0,9503931	0,09740486	0,8140263	0,27151604
405	1,73015019	0,25599641	0,39004707	0,18009415
417	2,77995618	0,61699919	0,00576635	0,43328336
429	4,12876814	0,92593971	0,32005955	0,62627466
441	5,80317182	1,10235454	0,46798988	0,65353182
453	7,80930135	0,95008136	0,22439767	0,27518241
465	12,1183348	0,60030604	1,52234472	
E.Mitjos	3,16184064	1,14872036	1,59229425	1,42245872

Taula 5.14. *Errors relatius originats per les Equacions d'estat alhora de predir el volum del vapor saturat pel n-pentà.*

5.3.2.4. Metanol (CH₃OH)



Gràfic 5.15. Gràfic V-T. Predicció del volum del vapor saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metanol).



Gràfic 5.16. Gràfic % error- T. Predicció del volum del vapor saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metanol)

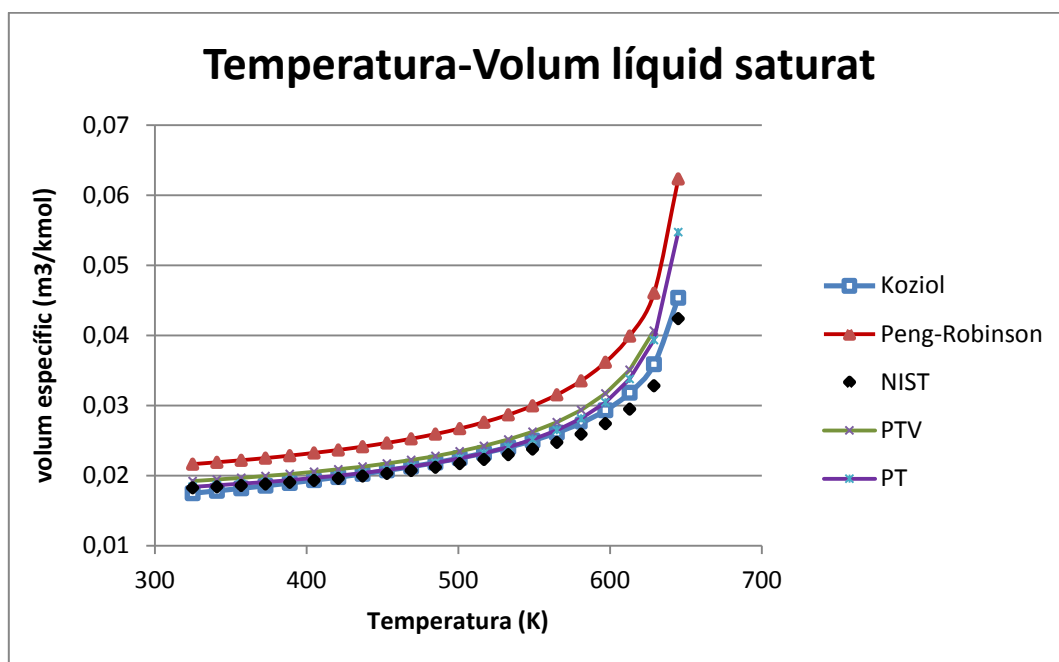
Temp. (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error PT	% Error PTV
258	72,5797781	31,7023916	16,5063064	41,9925563
283	30,2519133	16,0140306	8,25733418	25,7397959
308	12,1826672	7,76044525	4,36499849	16,8658104
333	4,89182193	3,76721741	3,07756224	12,2655077
358	2,82769375	2,31560892	3,32059878	10,1980352
383	3,21429176	2,43440307	4,41711357	9,63272487
408	4,47317781	3,7102056	6,03490767	10,0604301
433	5,40852802	6,00025533	7,96565811	11,1834546
458	2,85280939	7,31611305	7,98763474	10,7084554
483	6,6815053	5,37282058	3,36053749	5,95193933
508	23,0231908	10,6454317	2,15143895	6,31461302
E.Mitjos(5)	15,3079434	8,82172028	6,74440906	15,459871

Taula 5.15. *Errors relatius (%) originats per les Equacions d'estat alhora de predir el volum del vapor saturat pel metanol.*

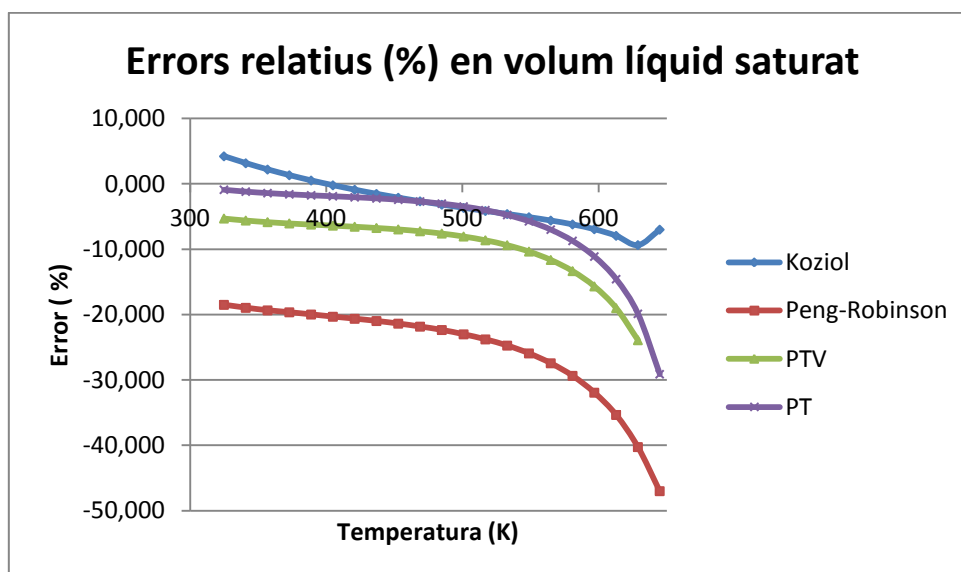
5.3.3. Predicció del volum específic del líquid Saturat

En aquest apartat veurem els resultats de predicció de les equacions d'estat estudiades en aquest projecte alhora de calcular volums dels líquids saturats. Primer de tot veurem una gràfica en la que es veurà la bondat de les diferents equacions d'estat i després veurem la taula amb les dades on es podran valorar els errors generats per les mateixes equacions d'estat en tant per cent.

5.3.3.1. Aigua (H₂O)



Gràfic 5.17. Gràfic V-T. Predicció del volum del líquid saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (aigua).

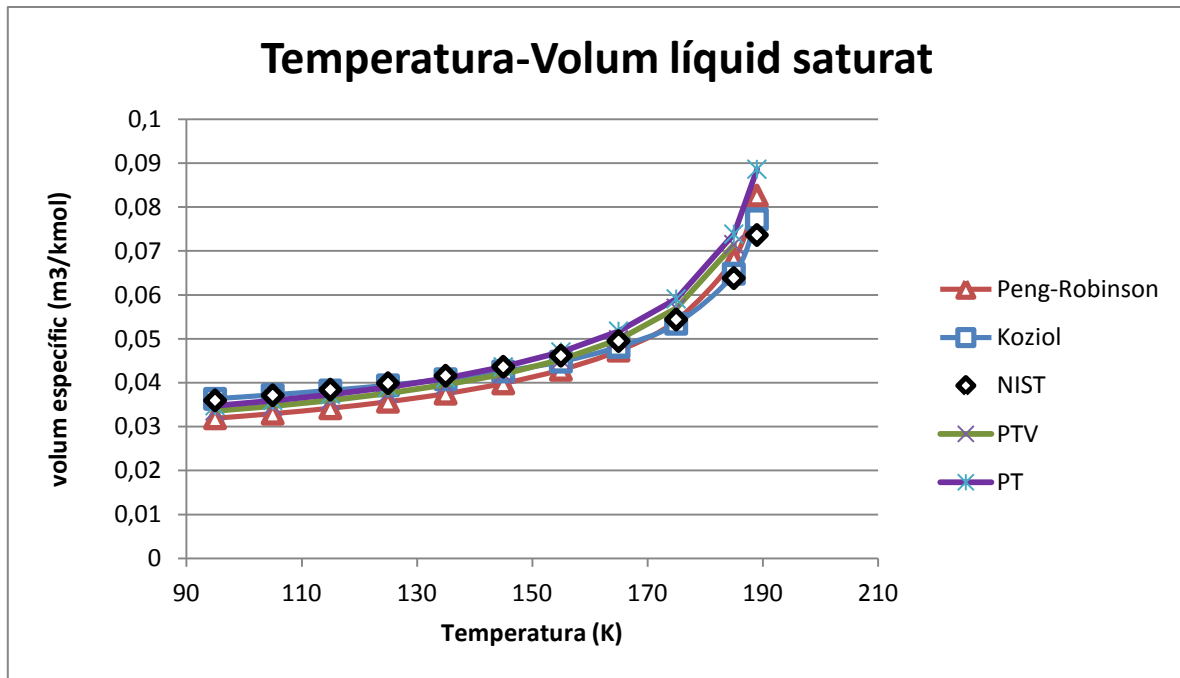


Gràfic 5.18. Gràfic % error- T. Predicció del volum del líquid saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (aigua)

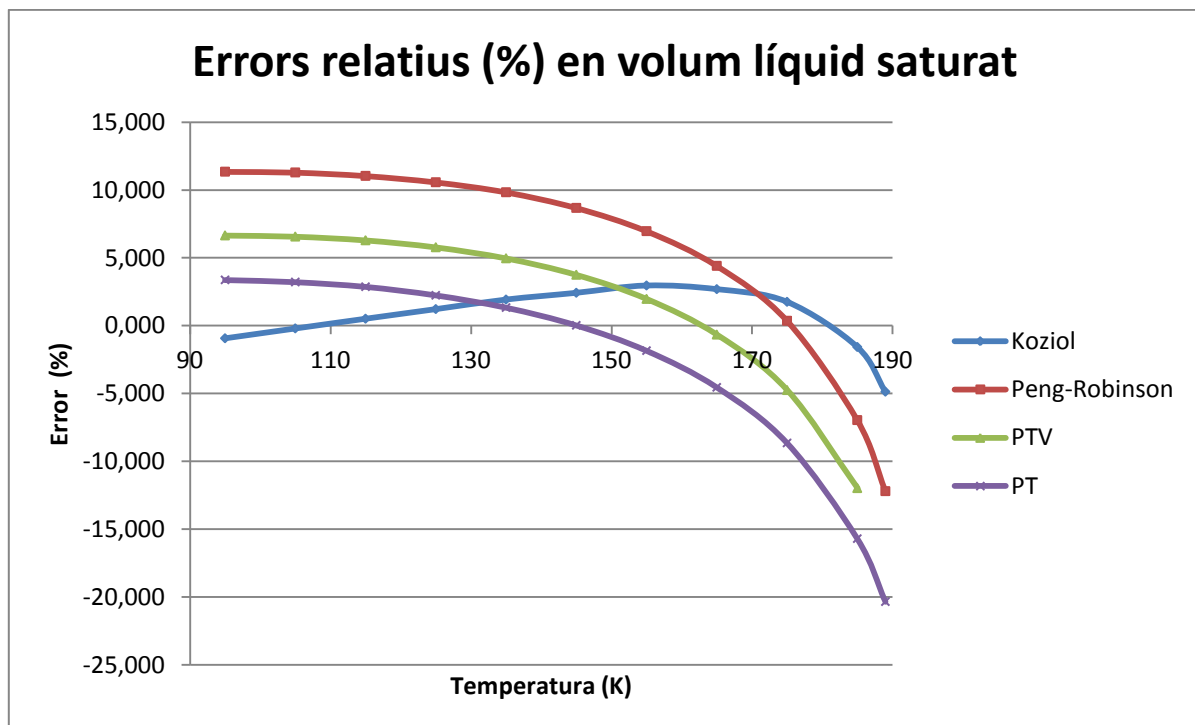
Temp (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error PT	% Error PTV
325	4,2109589	18,5093151	0,90410959	5,30958904
341	3,15220345	18,9666902	1,19002337	5,61321524
357	2,18993812	19,3580845	1,41511972	5,85956416
373	1,31517344	19,6531177	1,59608427	6,05979996
389	0,51221434	19,989493	1,75466246	6,23062779
405	0,22275176	20,3273933	1,89598011	6,39245752
421	0,90598378	20,6447993	2,05070652	6,5602
437	1,53741974	20,9871589	2,22211075	6,7516
453	2,12291328	21,3867139	2,43265869	6,9730
469	2,67374517	21,8436293	2,69787645	7,2539
485	3,1902941	22,3622716	3,03073219	7,6052
501	3,68117945	23,0223451	3,46463948	8,0581
517	4,15444639	23,7992735	4,02708642	8,6372
533	4,61993647	24,7443763	4,76004003	9,3852
549	5,10239267	25,9408772	5,72726126	10,3612
565	5,61777311	27,4496644	7,00654969	11,6439
581	6,20845397	29,3707778	8,73190504	13,3526
597	6,94348159	31,9480425	11,1248951	15,6931
613	7,94687383	35,3563796	14,5808597	19,0148
629	9,36934191	40,2688451	19,8859999	23,9248
645	7,00665345	47,0130238	29,119479	
E. mitjos(%)	3,93733947	25,3782034	6,17232285	9,5340

Taula 5.16. *Errors relatius (%) originats per les Equacions d'estat alhora de predir el volum del líquid saturat per l'aigua.*

5.3.3.2. Metà (CH₄)



Gràfic 5.19. Gràfic V-T. Predicció del volum del líquid saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metà).

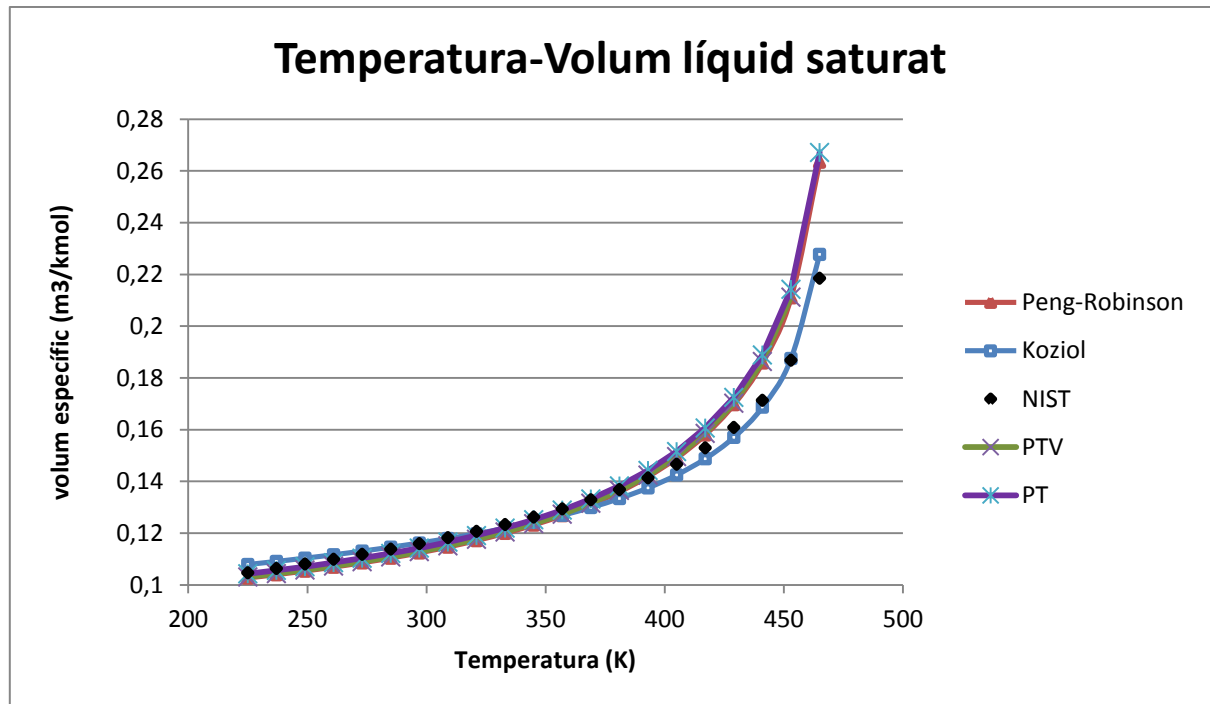


Gràfic 5.20. Gràfic % error- T. Predicció del volum del líquid saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metà)

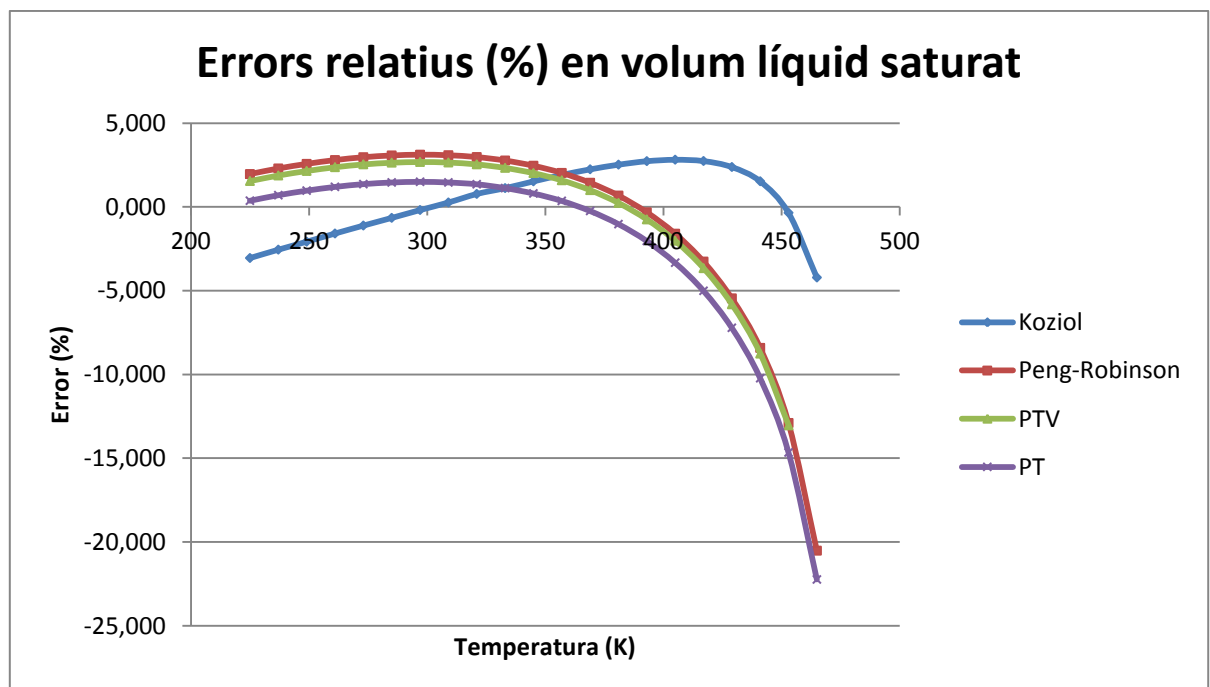
Temp. (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error PT	% Error PTV
95	0,933	11,346	3,367	6,646
105	0,207	11,289	3,212	6,561
115	0,510	11,035	2,865	6,287
125	1,218	10,567	2,236	5,773
135	1,923	9,832	1,329	4,959
145	2,420	8,676	0,021	3,745
155	2,957	6,964	1,848	1,967
165	2,687	4,404	4,549	0,665
175	1,754	0,357	8,654	4,752
185	1,575	6,964	15,707	11,980
189	4,871	12,202	20,350	
E.Mitjos(%)	1,914	8,512	5,831	5,333

Taula 5.17. *Errors relatius (%) originats per les Equacions d'estat alhora de predir el volum del líquid saturat pel metà.*

5.3.3.3. n-Pentà (C_5H_{12})



Gràfic 5.21. Gràfic V-T. Predicció del volum del líquid saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (n-pentà).

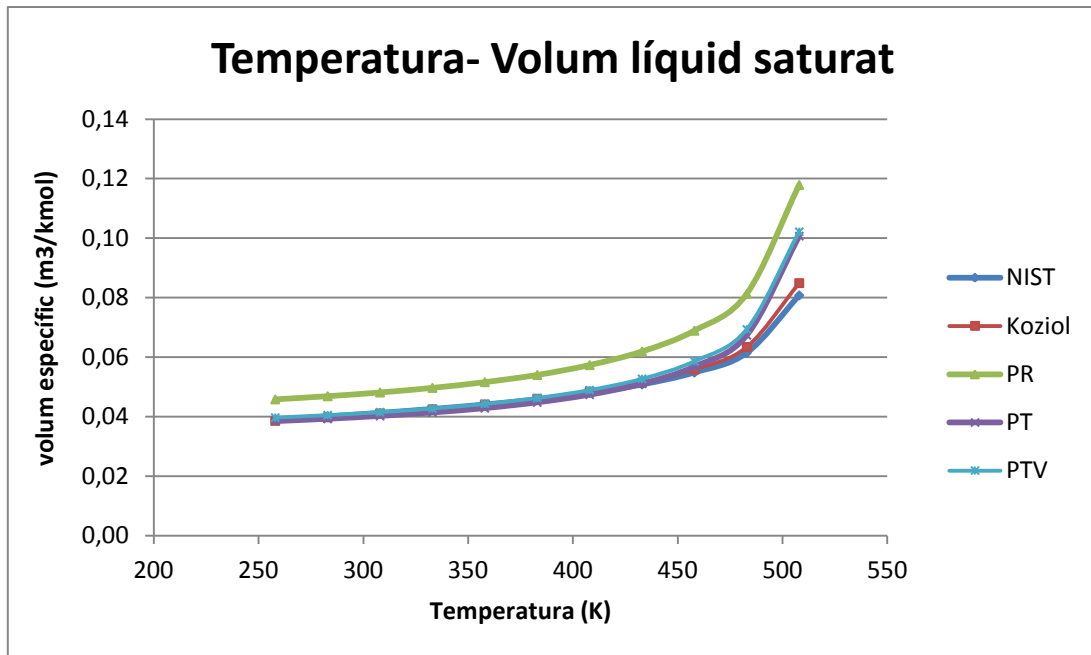


Gràfic 5.22. Gràfic % error- T. Predicció del volum del líquid saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (n-pentà)

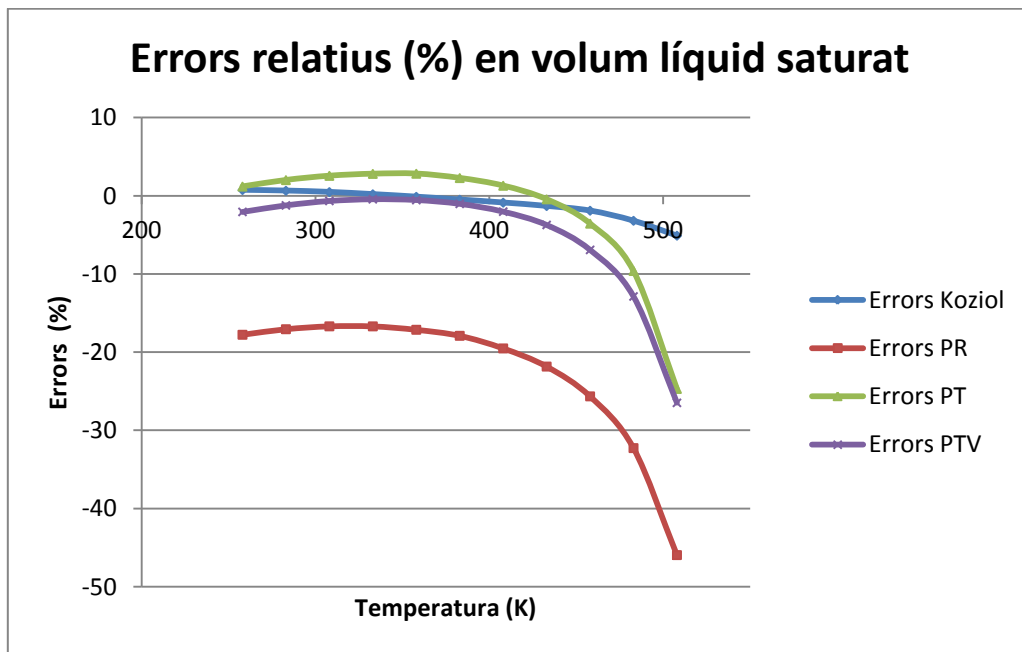
Temp. (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error PT	% Error PTV
225	3,04592762	1,96409816	0,37429581	1,54969923
237	2,54699248	2,29699248	0,70488722	1,87969925
249	2,0715805	2,57097938	0,97567743	2,15018959
261	1,58253752	2,79854479	1,2005457	2,37562528
273	1,10852852	2,96888968	1,36599321	2,54335777
285	0,64986388	3,07368051	1,46482831	2,64512163
297	0,18101888	3,12042065	1,50331868	2,68769934
309	0,2705216	3,08817313	1,46504354	2,65533857
321	0,77853238	2,97830048	1,35829054	2,54431009
333	1,12660075	2,77192414	1,12903226	2,33506241
345	1,53017583	2,46079518	0,8078568	2,02439411
357	1,91609364	2,0319864	0,36313065	1,59313915
369	2,24913495	1,44426057	0,23920566	1,00646908
381	2,52757689	0,6793776	1,02271897	0,24179999
393	2,736723	0,31822361	2,02955944	0,74252175
405	2,82247068	1,59530952	3,32901554	2,01322607
417	2,74491863	3,26187831	5,00620874	3,65270244
429	2,3864272	5,45646635	7,21397054	5,8113231
441	1,53460147	8,41405065	10,2228965	8,75247987
453	0,34728168	12,895976	14,656464	13,0372432
465	4,21028551	20,5161054	22,2364568	
E.Mitjos(%)	1,82703779	4,12887776	3,74616173	3,11207009

Taula 5.18. *Errors relatius (%) originats per les Equacions d'estat alhora de predir el volum del líquid saturat pel n-pentà.*

5.3.3.4. Metanol (CH_3OH)



Gràfic 5.23. Gràfic V-T. Predicció del volum del líquid saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metanol).



Gràfic 5.24. Gràfic % error- T. Predicció del volum del líquid saturat per Koziol, Peng-Robinson, Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama, comparant les dades amb les experimentals del llibre NIST (metanol)

Temp. (K)	% Error Quíntica	% Error PR	% Error PT	% Error PTV
258	0,74569298	17,7680638	1,18282335	2,05708408
283	0,65447642	17,0563549	2,01089129	1,21902478
308	0,48254122	16,6876819	2,5557711	0,65470417
333	0,20208666	16,6932982	2,81041451	0,43237146
358	0,12260188	17,1302077	2,82665456	0,53354524
383	0,48907229	17,9013559	2,27287614	1,02399511
408	0,87137794	19,5121951	1,29247446	2,02209714
433	1,3049383	21,8336056	0,44875706	3,72586455
458	1,89863029	25,6451878	3,55833592	6,91422422
483	3,18738712	32,2627357	9,61422691	12,868323
508	5,09439802	45,9486227	24,6969978	26,4760136
E.Mitjos(%)	1,36847301	22,5853918	5,32702231	5,79272474

Taula 5.19. *Errors relatius (%) originats per les Equacions d'estat alhora de predir el volum del líquid saturat pel metanol.*

6.- ESTUDI DE L'EQUACIÓ QUÍNTICA EN LA ZONA DEL LÍQUID SUBREFREDAT, VAPOR SOBREESCALFAT I FASE GAS, I COMPARACIÓ AMB LES EQUACIONS CÚBIQUES

6. ESTUDI DE L'EQUACIÓ QUÍNTICA EN LA ZONA DEL LÍQUID SUBREFREDAT, VAPOR SOBREESCALFAT I FASE GAS, I COMPARACIÓ AMB LES EQUACIONS CÚBIQUES.

6.1. Introducció

En aquest apartat del projecte es pretén fer un estudi de la predicció de propietats, ja no solament en la zona de saturació sinó en tot l'interval de pressions i temperatures. Així doncs compararem la nova equació quíntica de Koziol amb la resta d'equacions cúbiques que ja coneixem (Peng-Robinson i Patel-Teja-Valderrama), gràcies als fulls de càlcul Ms-Excel generats..

6.2. Fase líquida , vapor i fase supercrítica ($T > T_c$) .

L'estudi es durà a terme per varis fluids però ens centrarem l'aigua (polar), el n-pentà (hidrocarbur dèbilment polar) i el metà (hidrocarbur lleuger no polar). Com ja hem comentat anteriorment al ser substàncies amb forces diferències, podrem veure realment com es comporten aquestes equacions d'estat.

El criteri per seleccionar les temperatures s'ha seleccionat arbitràriament, la temperatura inferior és aproximadament $0,5 \cdot T_r$ mentre que a l'hora de seleccionar la temperatura superior l'únic requisit era que superés la T_c de la substància. Pel que fa a pressions, el requisit per la pressió inferior és que sigui inferior a la pressió de saturació de la temperatura més baixa, per tenir dues fases en tots el rang de temperatures.

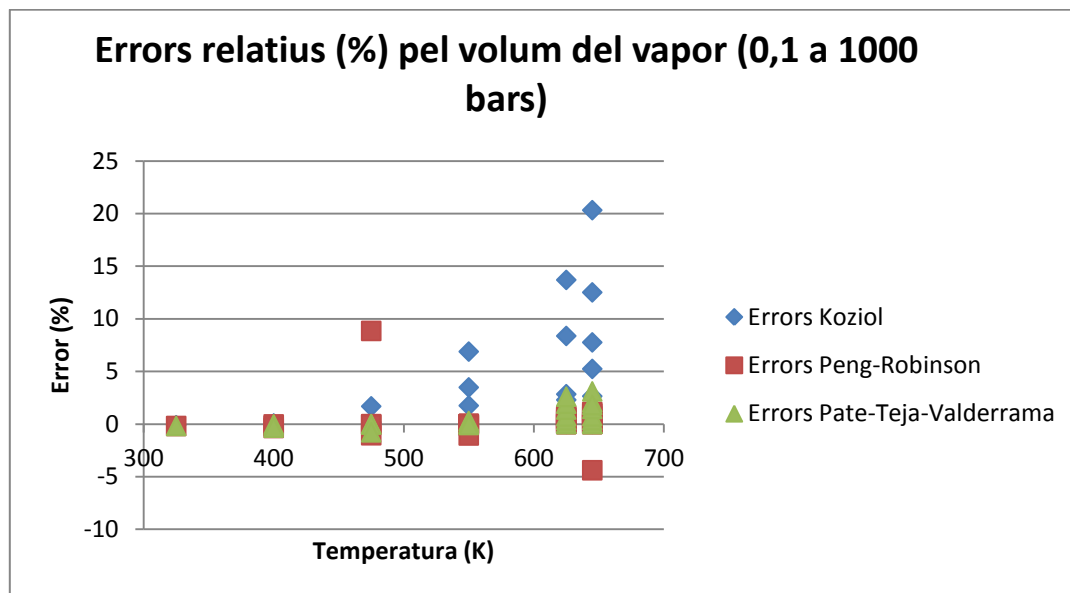
El criteri triat alhora de determinar la fase és el següent: Si la temperatura es inferior a T_c , podem tenir fase gas o vapor, depenent de la pressió, mentre que si estem per sobre la temperatura crítica només podrem tenir fase gas.

Alguns autors fan un altre distinció que s'anomena fluid supercrític, que és el que trobem a una temperatura superior a la crítica i a una pressió també superior a la crítica. En aquest projecte aquesta fase no es té en compte i es conta tot com a fase gas.

6.2.1. Aigua (H₂O)

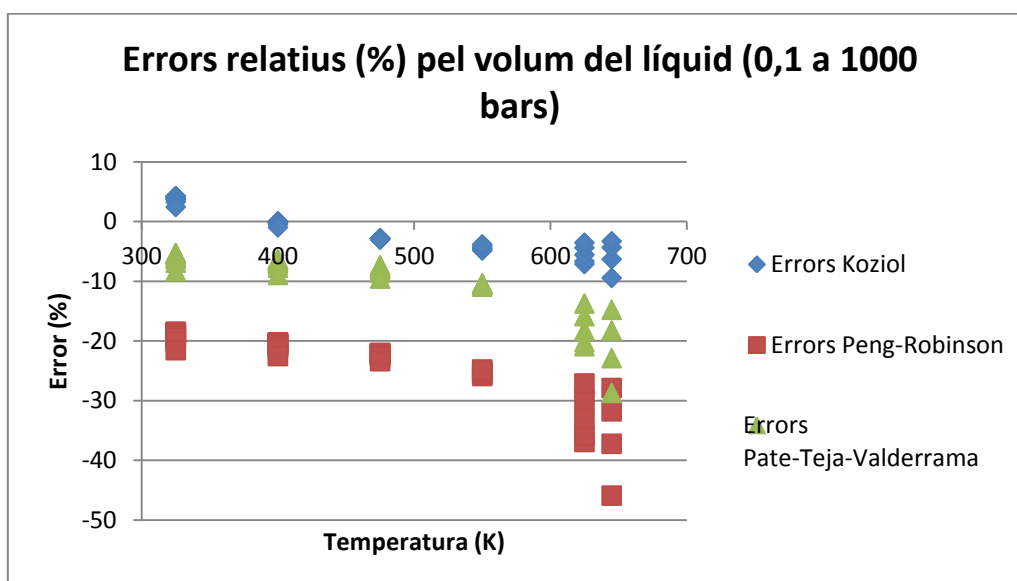
En l'estudi de l'aigua hem agafat un interval de temperatures que va de 325K fins a 1150K, suficient per veure tant la fase líquida, la vapor i la fase supercrítica. El rang de pressions també es força ampli i va desde 0.1 a 1000 bars.

Una vegada definits els intervals podem anar veient els resultats generats per aquests fulls de càlcul. Veiem així doncs els errors generats per les equacions d'estat:



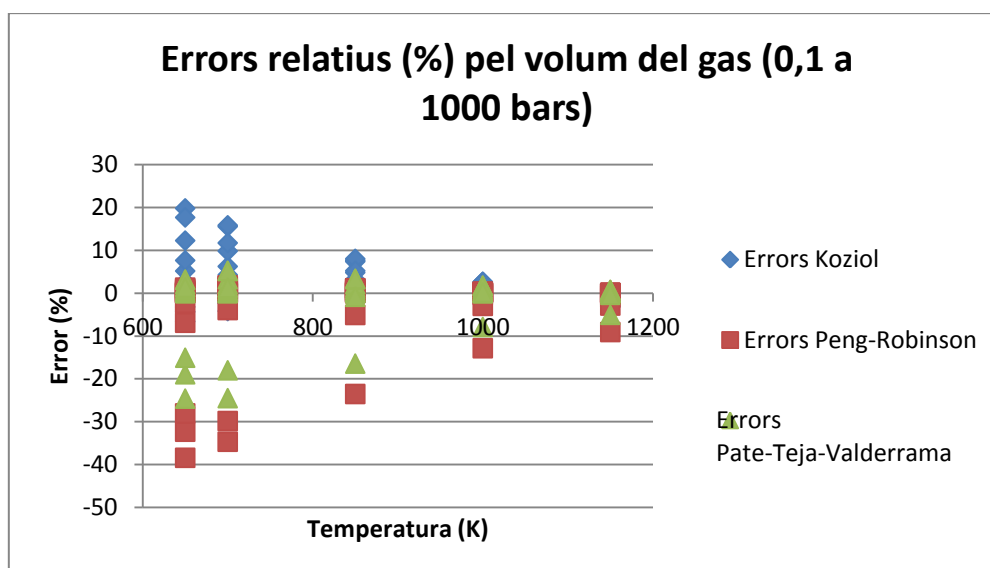
Gràfica 6.1. Dispersió d'errors relatius pel volum del vapor (aigua)

En aquest gràfic s'observa que l'equació d'estat que més s'ajusta per la fase vapor es la de Patel-Teja-Valderrama, ja que l'error màxim en la predicció del volum del vapor es del 5%. En segon lloc trobem l'equació de Peng-Robinson amb algun error que s'acosta al 10%, mentre que la que presenta errors més grans de fins al 20% es la equació d'estat quàntica de Koziol. S'ha de mencionar que en totes elles la majoria de punts es troben al mig solapats els uns amb els altres i no s'aprecia gaire bé, en canvi els pocs punts que mostres els errors grans es veuen perfectament.



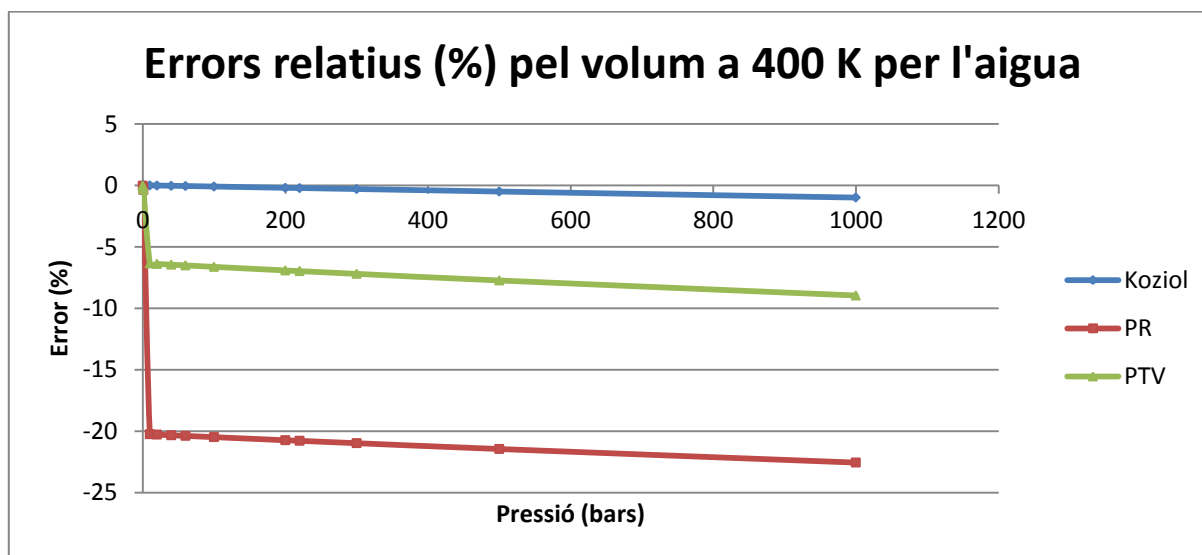
Gràfica 6.2. Dispersió d'errors relatius pel volum del líquid (aigua)

En la gràfica anterior, en canvi veiem que la equació d'estat que prediu millor el volum del líquid és la quíntica de Koziol amb força diferència, ja que l'interval d'error de Koziol és d'entre 5 i -10% mentre que Peng-Robinson va de -18 a 38% i Patel-Teja-Valderrama va de -5 a -25%.



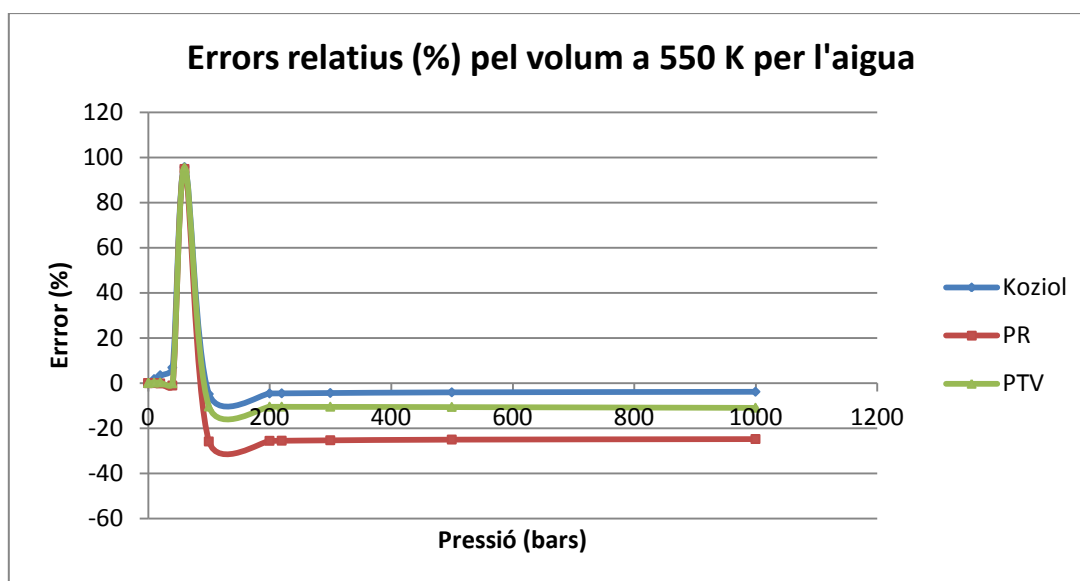
Gràfica 6.3. Dispersió d'errors relatius pel volum del fluid supercrític (aigua)

En la fase gas trobem uns errors semblants als del líquid i és que la equació d'estat que prediu millor els resultats es la quíntica de Koziol amb un interval d'error de -8 a 1%, mentre que Patel-Teja-Valderrama treu un interval de 4 a -20% i Peng-Robinson un interval d'error de 2 a -40%.



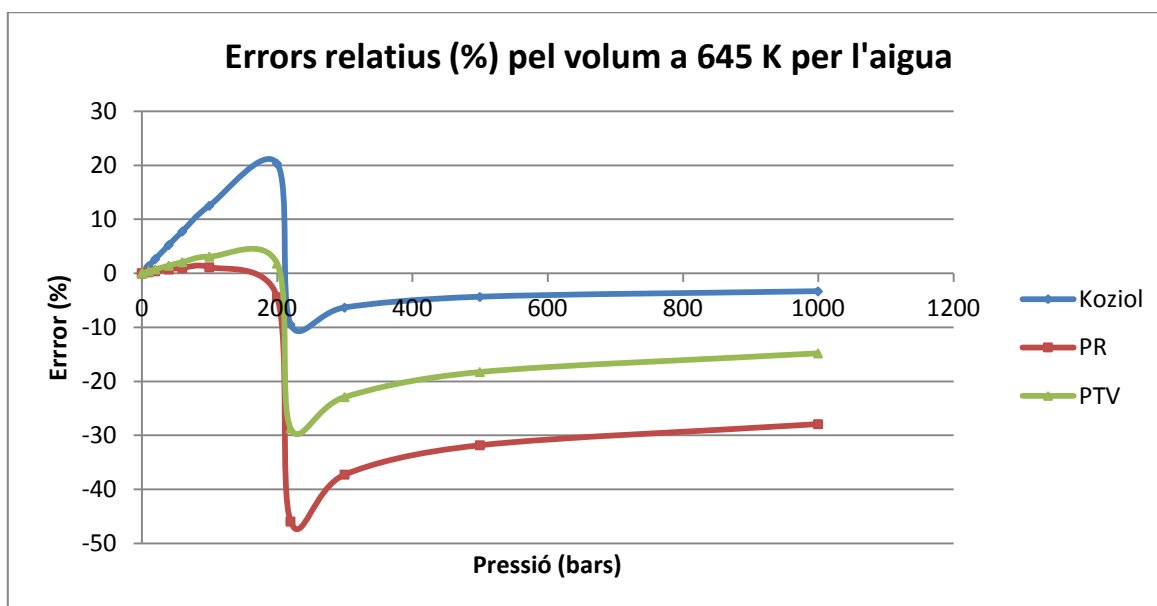
Gràfica 6.4. Errors relatius per tot el rang de pressions a 400K (aigua)

El la gràfica d'errors a una temperatura constant de 400K, que és el punt de saturació agafat per poder utilitzar la equació d'estat de Koziol, veiem que aquesta mateixa te una predicció molt més bona que Peng-Robinson i Patel Teja Valderrama, ja que aquestes tenen uns errors màxims del -23% i -8% respectivament, enfront un 1% que presenta Koziol. Això es degut a que aquestes pressions i temperatures el fluid es troba gairebé sempre en fase líquida.



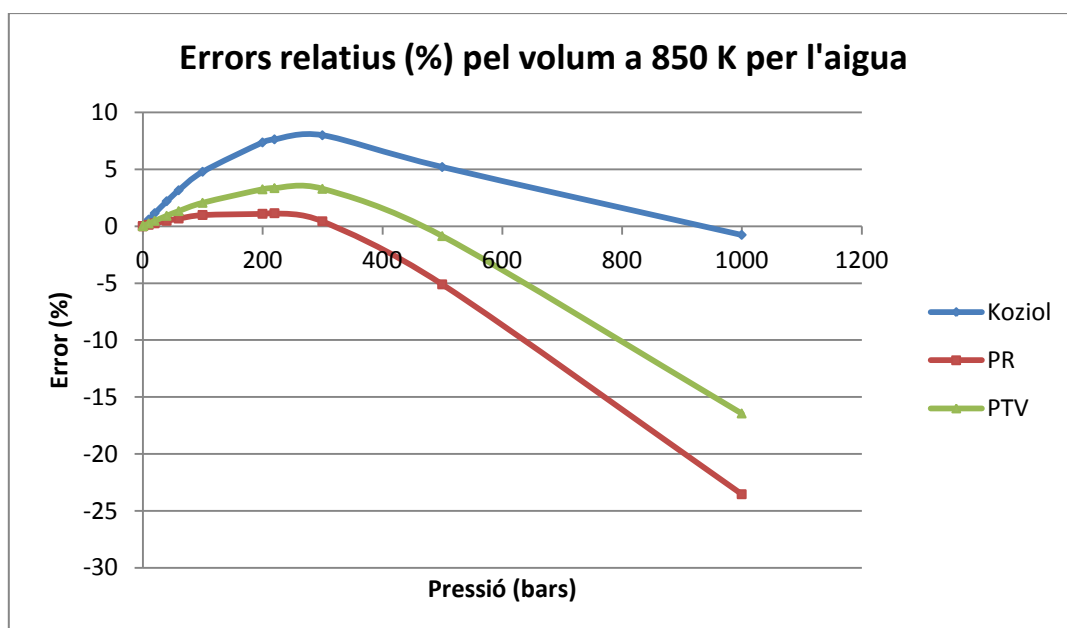
Gràfica 6.5. Errors relatius per tot el rang de pressions a 550K (aigua)

En aquesta altra taula on es representen els errors a temperatura constant a una temperatura de 550K, observem un comportament semblant a la gràfica anterior i es que Koziol presenta un comportament millor que les altres equacions d'estat. S'ha de comentar que a la pressió de 60 bars per aquesta temperatura és la pressió de saturació i justament en aquest canvi de fase les equacions presenten uns errors de predicció força elevats.



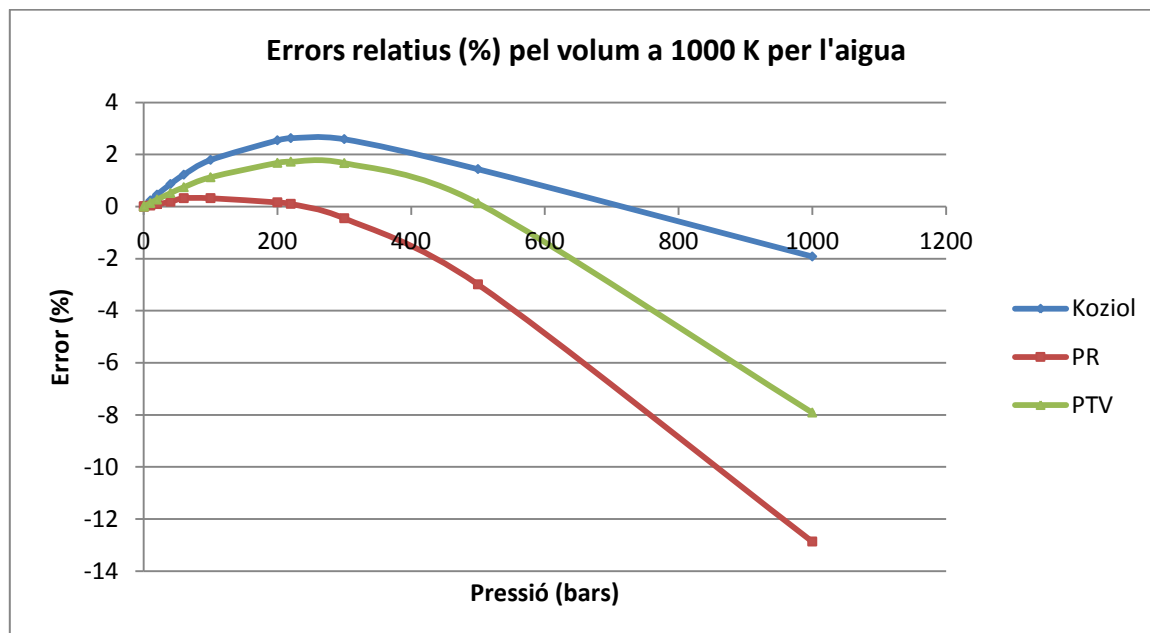
Gràfica 6.6. Errors relatius (%) per tot el rang de pressions a 645K (aigua)

En el gràfic 6.5 s'observa un estudi dels errors a una temperatura de 645, gairebé la crítica, i per un rang de pressions que va de 0,1 a 1000bars. S'ha de comentar de nou que els errors màxims d'aquestes equacions d'estat es troben al voltant del punt de saturació, que en aquest cas es troba a 215bars. Pel que fa al comportament predictiu s'observa com l'equació d'estat de Koziol és la que prediu pitjor el volum del vapor, en canvi a l'hora de predir el volum del líquid és la que més s'ajusta. Succeeix justament el contrari amb l'equació de Peng-Robinson, mentre que Patel-Teja Valderrama està entremig en tots dos casos.



Gràfica 6.7. Errors relatius (%) per tot el rang de pressions a 850K (aigua)

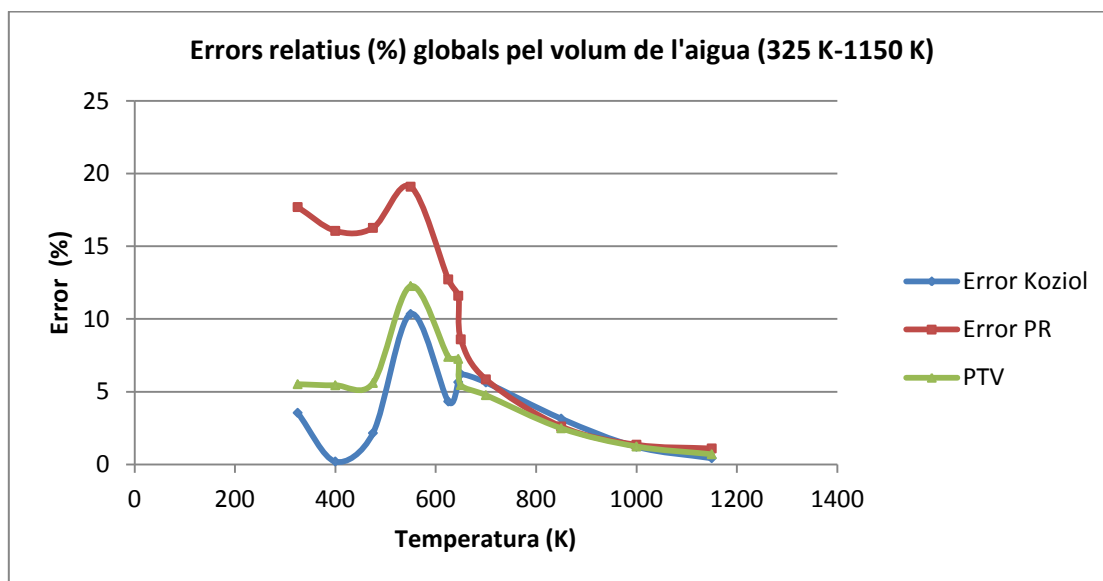
En la gràfica 6.6 s'observa una tendència semblant a les altres temperatures, però en aquest cas que la pressió de saturació es troba sobre 250 bars aproximadament es comença a veure que Koziol ja no té tanta bona predicció, ja que a més temperatura en la gràfica es representa més fase vapor on Koziol no prediu tant bé el volum com les cúbiques, tot i que en la fase supercrítica té una bona predicció del volum.



Gràfica 6.8. Errors relatius (%) per tot el rang de pressions a 1000K (aigua)

En la gràfica 6.7 s'observa el comportament isotèrmic a 1000K per diferents pressions. En aquest cas tornem a veure les coses força semblants, el volum del vapor fins a 220bars no es el més ajustat, però a partir de 30 bars, en la fase supercrítica milloren les coses ja que no pren una pendent tant elevada.

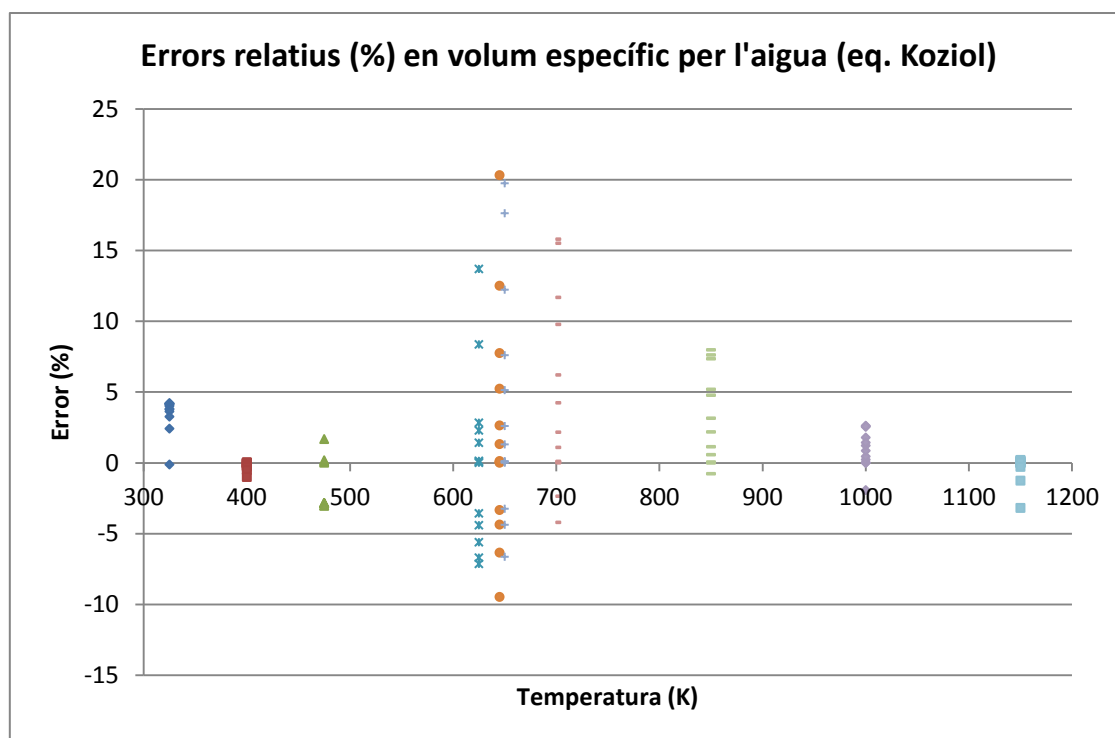
Per poder observar tot això d'una forma més general veiem el comportament d'errors general per totes les temperatures.



Gràfica 6.9. Errors relatius (%) per tot el rang de pressions i temperatures (aigua)

En la gràfica 6.8 s'observa que mentre hi hagi força fase líquida, en el còmput global prediu millor les el volum la equació d'estat de Koziol, mentre que a mesura que es va pujant la temperatura i cada vegada hi ha més fase vapor, la quàntica de Koziol comença a tenir un poder predictiu més dolent, cosa que queda corregida amb la millor predicció en la zona supercrítica.

Veiem per últim la dispersió d'errors de l'equació d'estat de Koziol per tot el rang de temperatures, on veurem una mica els diferents errors que genera en cada temperatura estudiada.

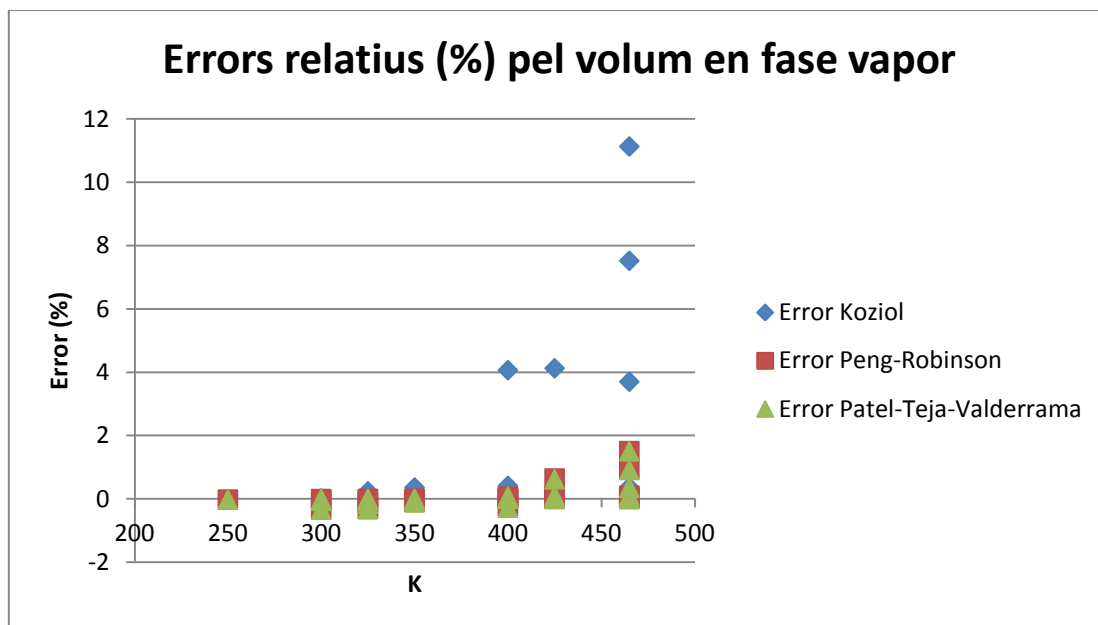


Gràfica 6.10. Dispersió d'errors relatius (%) per tot el rang de pressions i temperatures (aigua)

6.2.2. n-Pentà (C₅H₁₂)

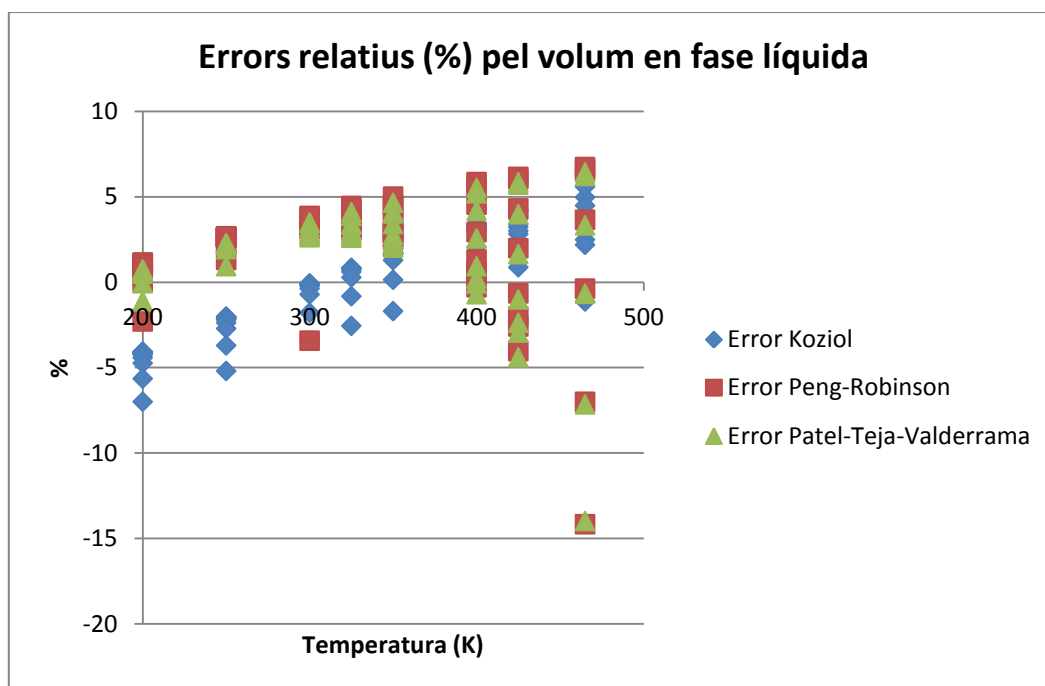
En l'estudi del n-pentà hem agafat un interval de temperatures que va de 200K fins a 600K, suficient per veure tant la fase líquida, la vapor i la fase supercrítica. El rang de pressions també es força ampli i va desde 0.01 a 1000 bars.

Una vegada definits els intervals podem anar veient els resultats generats per aquests fulls de càlcul. Veiem així doncs els errors generats per les equacions d'estat:



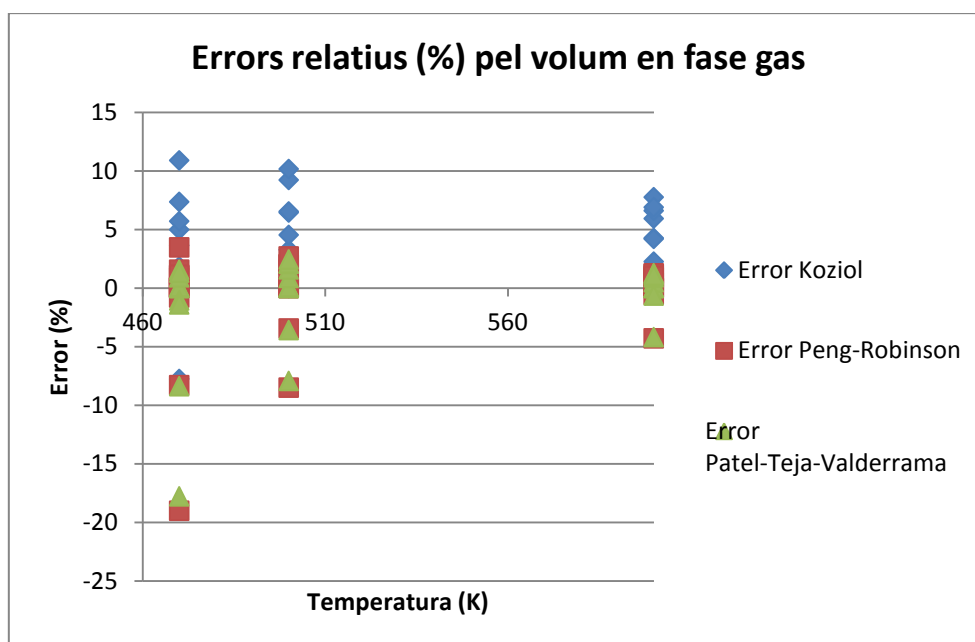
Gràfica 6.11. Dispersió d'errors pel volum del vapor (n-pentà)

En la gràfica 6.10 que expressa els errors de predicció en el volum del vapor posa en evidència la bondat de les equacions d'estat cúbiques de Peng-Robinson i Patel-Teja-Valderrama enfront la quíntica de Koziol, igual que ha succeït en l'aigua.



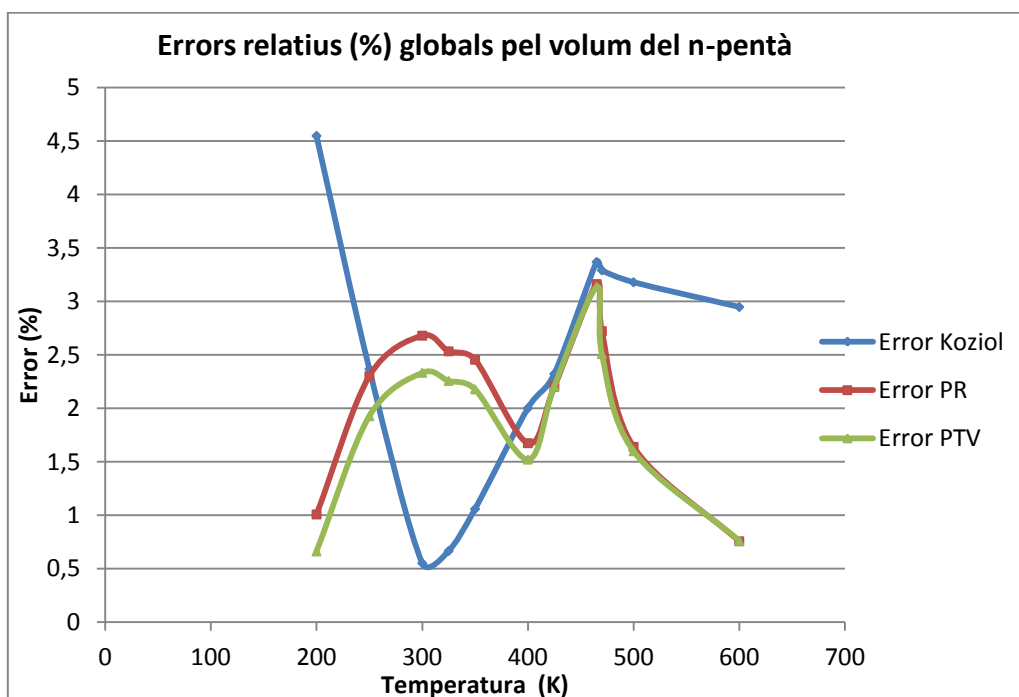
Gràfica 6.12. Dispersió d'errors pel volum del líquid (n-pentà)

En la gràfica 6.11 que ens mostra els errors en la predicció del volum del líquid trobem que la quíntica de Koziol prediu millor els volums del líquid tot i que no és tant evident com en el cas de l'aigua. Peng-Robinson i Patel-Teja-Valderrama presenten uns errors lleugerament superiors en aquest cas.



Gràfica 6.13. Dispersió d'errors pel volum en la zona supercrítica (n-pentà)

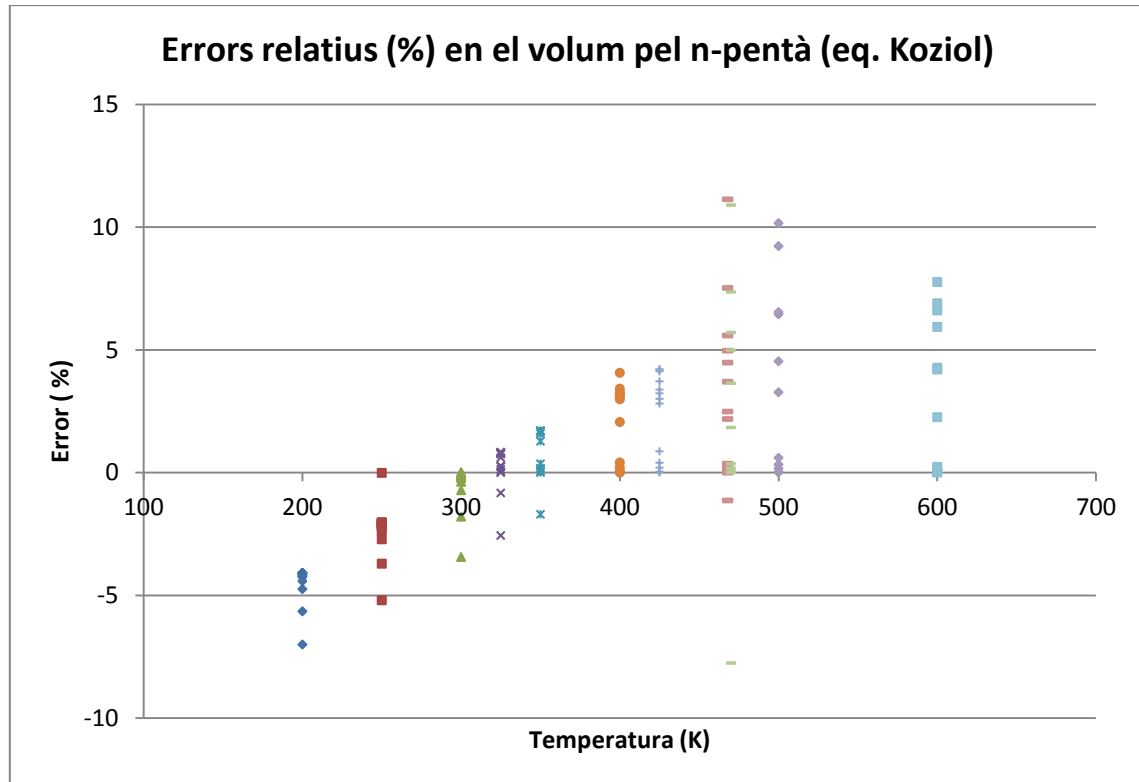
En la gràfica 6.12 s'observa els diferents errors generats per les diferents equacions d'estat, tot i que no es veu amb claredat quina equació d'estat presenta una millor predicció. Veiem-ho en la gràfica d'errors globals.



Gràfica 6.14. Errors relatius % (en valor absolut) en la predicció del volum específic per tot el rang de pressions i temperatures pel n-pentà

En la gràfica 6.14 es veu que la tendència difereix una mica de la del aigua i es que en aquest cas l'equació d'estat de Koziol es la que te la pitjor bondat en la fase supercrítica, i si això ho sumem a el major error en la fase vapor trobem que a temperatures altes el error en còmput global es el més elevat. S'ha de comentar que per a temperatures inferiors a 250K l'error generat per la equació quíntica de Koziol és igual o superior al error de les cúbiques cosa que és soluciona amb l'increment de la temperatura.

Per últim, veiem la gràfica de la dispersió d'errors de la equació quíntica de Koziol per el n-pentà on llògicament els errors més petits es troben a 302K on Koziol agafa el punt de saturació:

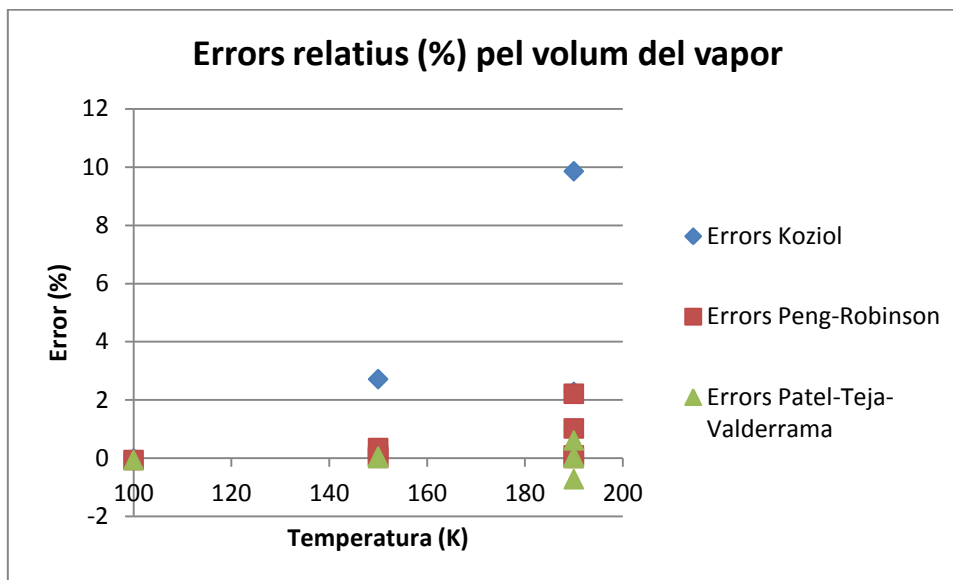


Gràfica 6.15. *Dispersió d'errors relatius en la predicció del volum específic per tot el rang de pressions i temperatures pel n-pentà.*

6.2.3. Metà(CH₄)

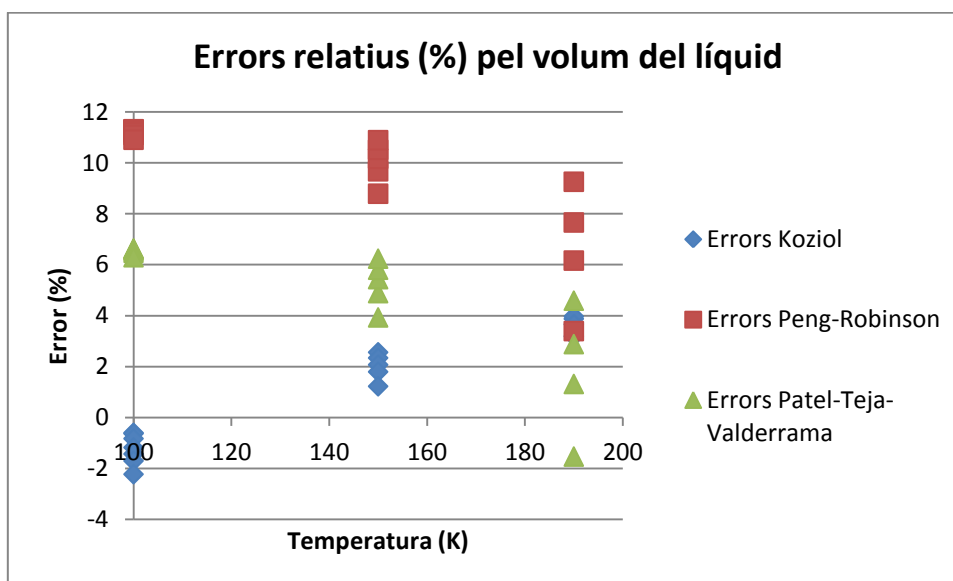
En l'estudi del metà hem agafat un interval de temperatures que va de 100K fins a 600K, suficient per veure tant la fase líquida, la vapor i la fase supercrítica. El rang de pressions també es força ampli i va desde 0,1 a 300 bars.

Una vegada definits els intervals podem anar veient els resultats generats per aquests fulls de càlcul. Veiem així doncs els errors generats per les equacions d'estat:



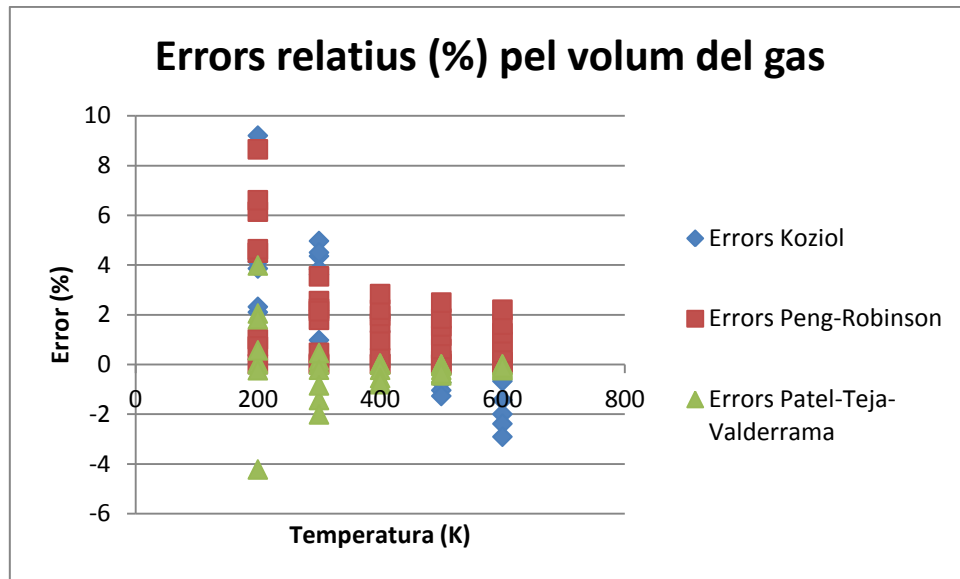
Gràfica 6.16. Dispersió d'errors pel volum del vapor (metà)

En el gràfic 6.16 observem la bondat de les equacions d'estat cúbiques enfront la quàntica de Koziol que presenta un error màxim del 10% davant les cúbiques que generalment no sobrepassen el 1%.



Gràfica 6.17. Dispersió d'errors pel volum del líquid (metà)

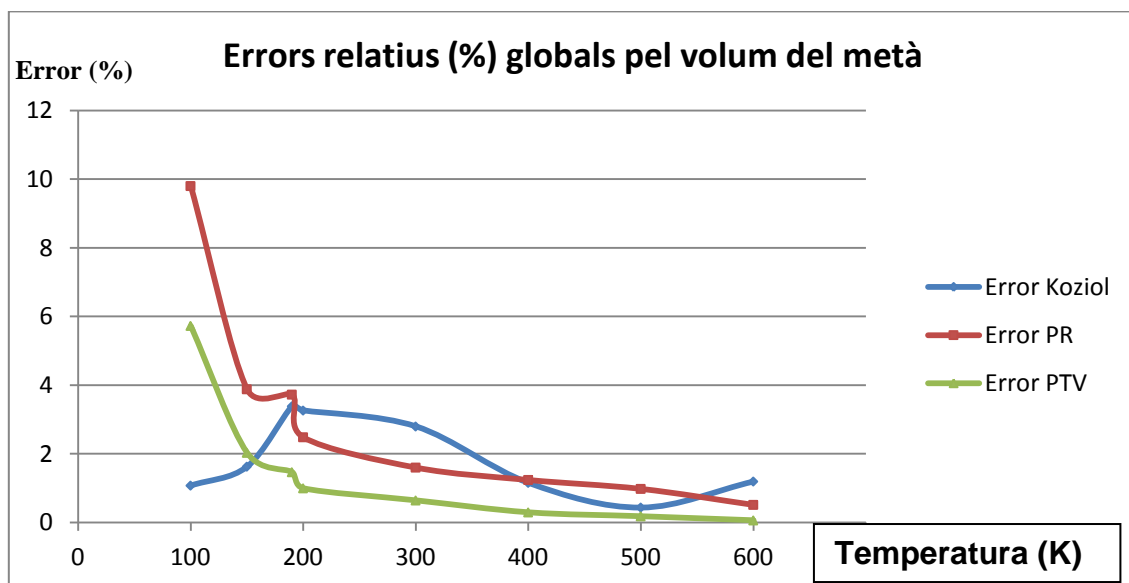
En la gràfica 6.17, com és habitual, trobem que la quàntica de Koziol prediu millor el volum del líquid que les cúbiques de Peng-Robinson i Patel-Teja-Valderrama.



Gràfica 6.18. Dispersió d'errors pel volum en la zona supercrítica (metà)

En la gràfica 6.18 podem veure els errors generats per les equacions d'estat en la zona supercrítica i la cosa està entre Koziol i Patel-Teja-Valderrama tot i que serà aquesta última la que té una millor predicció ja que té la major densitat de punts més propers a zero que Koziol.

Per últim veiem quin és el comportament d'aquestes equacions d'estat en còmput global:



Gràfica 6.19. Errors per tot el rang de pressions i temperatures (metà)

**7.- DETERMINACIÓ DELS
PARÀMETRES DE L'EQUACIÓ
QUÍNTICA. ESTUDI DE LA
INFLUENCIA DEL PUNT DE
SATURACIÓ BASE (T_0 , P_0) EN LA
PREDICCIÓ DE LA CORBA DE
SATURACIÓ**

7. DETERMINACIÓ DELS PARÀMETRES DE L'EQUACIÓ QUÍNTICA. ESTUDI DE LA INFLUÈNCIA DEL PUNT DE SATURACIÓ BASE (T₀, P₀) EN LA PREDICCIÓ DE LA CORBA DE SATURACIÓ.

En el setè punt del projecte es calculen els paràmetres de l'equació d'estat de Koziol. En primer lloc es va mirar d'entendre com es feia el càlcul dels paràmetres. Això està explicat en l'**Annex 10** del projecte. Una vegada he estat capaç de generar els paràmetres de l'equació d'estat podem aplicar la mateixa a altres substàncies no incloses en l'article original [7].

Després d'elaborar i provar un full de càlcul MS-Excel pel càlcul dels paràmetres de l'equació de Koziol per algunes substàncies del article, per verificar el seu correcte funcionament, ens posem a estudiar com varia la predicció de la corba de saturació variant el punt de saturació base (T₀ i P₀) tingut en compte en el càlcul dels paràmetres. Primer de tot veurem la tendència que prenen els paràmetres i després farem l'estudi de saturació agafant com a dada punts de saturació diferents. Per fer-ho ens basarem en l'aigua.

7.1. Comparatives de Paràmetres

En aquest punt del projecte ens hem centrat en re-calcular els paràmetres de la equació quíntica de Koziol facilitats en el seu article [7] per comprovar que, que el software que els genera es del tot fiable. Veiem una taula amb la les comparatives.

Substància	Ω_a	Ω_b	m0	m1	m2	γ	δ	ϵ
H2O [7]	0,629121	0,0420773	0,83638	0,333144	1,01617	15,1849	1,4506	1,12124
H2O Calculat	0,6290737	0,0420847	0,8361299	0,3330255	1,0139491	15,1776411	1,4502515	1,1207933
C5H12 [7]	0,534573	0,0737659	0,5589	0,013349	0,18	4,15195	1,039837	0,32239
C5H12 Calculat	0,5345723	0,0738275	0,5581807	0,0127235	0,1799425	4,1443775	1,0394252	0,3207329
NH3 [7]	0,530827	0,0424625	0,857627	0,246035	1,06126	11,251	1,46066	1,28079
NH3 Calculat	0,5308247	0,0424661	0,8575534	0,2459654	1,0599692	11,248888	1,4605031	1,2805695
CH4 [7]	0,511565	0,0813664	0,307615	0,011752	0,06538	3,10726	1,03165	0,293246
CH4 Calculat	0,5116629	0,0814846	0,3065942	0,010653	0,065476	3,098589	1,031114	0,2904047
H2S [7]	0,496044	0,0658497	0,569847	0,226256	0,2	4,81476	1,18141	0,717814
H2S Calculat	0,4960708	0,0658690	0,5695115	0,2258621	0,1998061	4,8109245	1,1809546	0,7170285

Taula 7.1. Paràmetres de l'equació d'estat de Koziol originals [7] enfront als calculats en aquest PFC per a diferents substàncies.

En la taula 7.1 es comparen els paràmetres originals amb els calculats pel software per a 5 substàncies diferents: l'aigua, el n-pentà, l'amoníac, el metà i el sulfur d'hidrogen. A simple vista es pot observar que els paràmetres calculats coincideixen amb els originals fins el tercer decimal gairebé sempre. Així prenem per bo el procediment que segueix el software i ens centrem en l'estudi d'aquests paràmetres si els hi anem variant la temperatura.

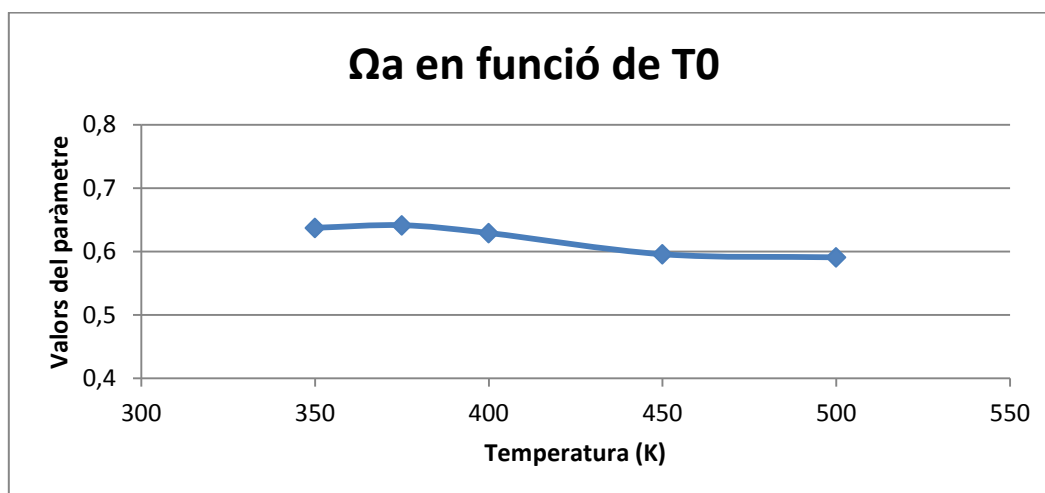
7.2. Tendència de Paràmetres per l'aigua a diferents T0

En aquest punt veurem les tendències que prenen els diferents paràmetres variant el punt de saturació T0 i P0 que escollim arbitràriament.

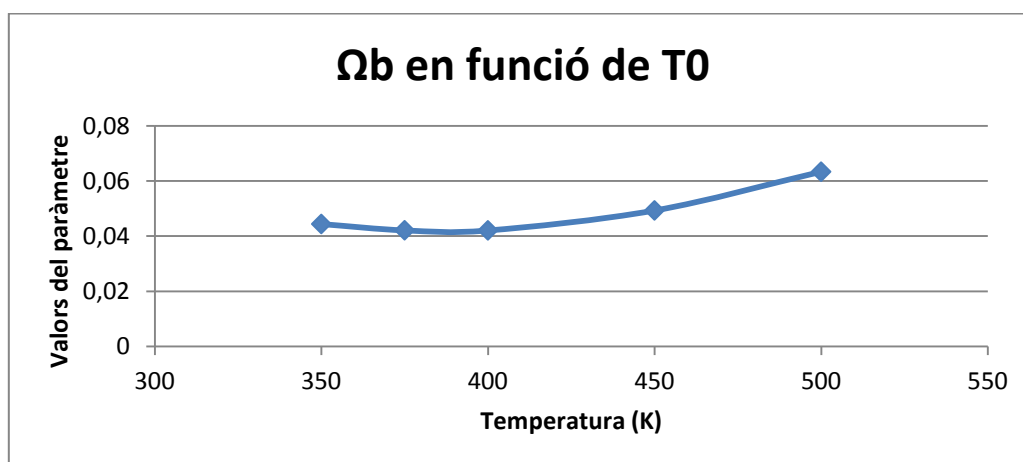
T0 (K)	Ω_a	Ω_b	m0	m1	m2	γ	δ	ϵ
350	0,637306	0,04439	0,79464	0,49398	0,677	14,50962	1,4192	1,04107
375	0,64134	0,04211	0,84048	0,442075	1,37307	16,0091	1,4896	1,1498
400	0,629121	0,0420773	0,83638	0,333144	1,01617	15,1849	1,4506	1,121224
450	0,59578	0,04931	0,68467	0,007167	0,58558	9,85102	1,168	0,69153
500	0,5909	0,06335	0,4786	-0,33775	0,65862	6,3496	1,0271	0,2381

Taula 7.2.. Paràmetres de Koziol per l'aigua calculats a diferents temperatures.

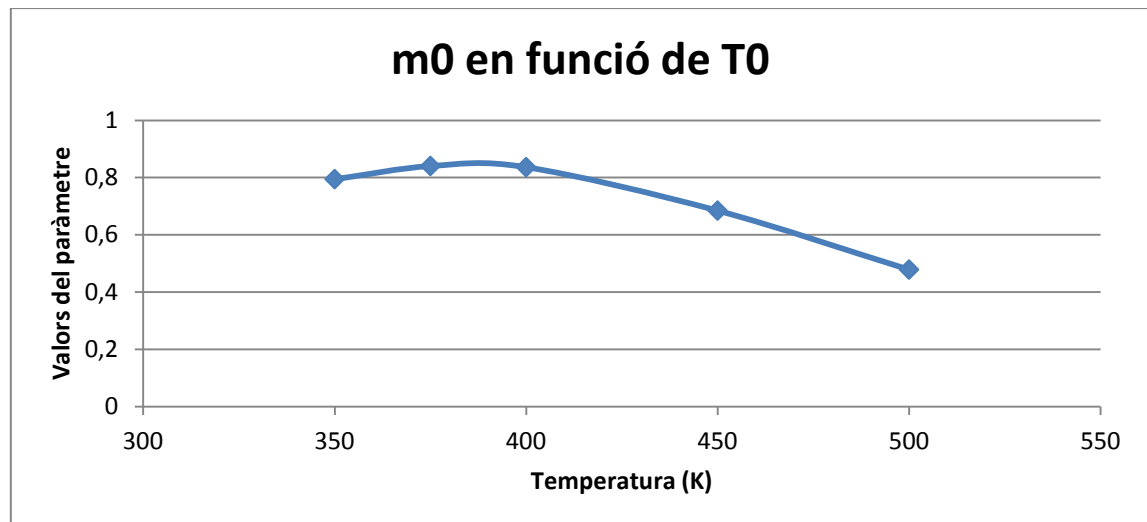
Per tal d'apreciar millor les tendències d'aquests paràmetres a continuació posarem gràfiques de tendències:



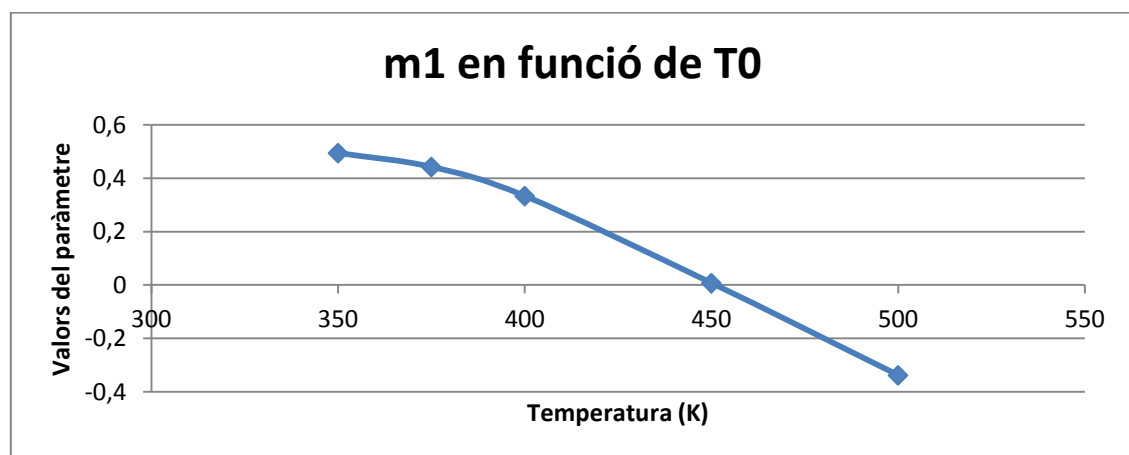
Gràfica 7.1. Tendència paràmetre Ω_a (aigua).



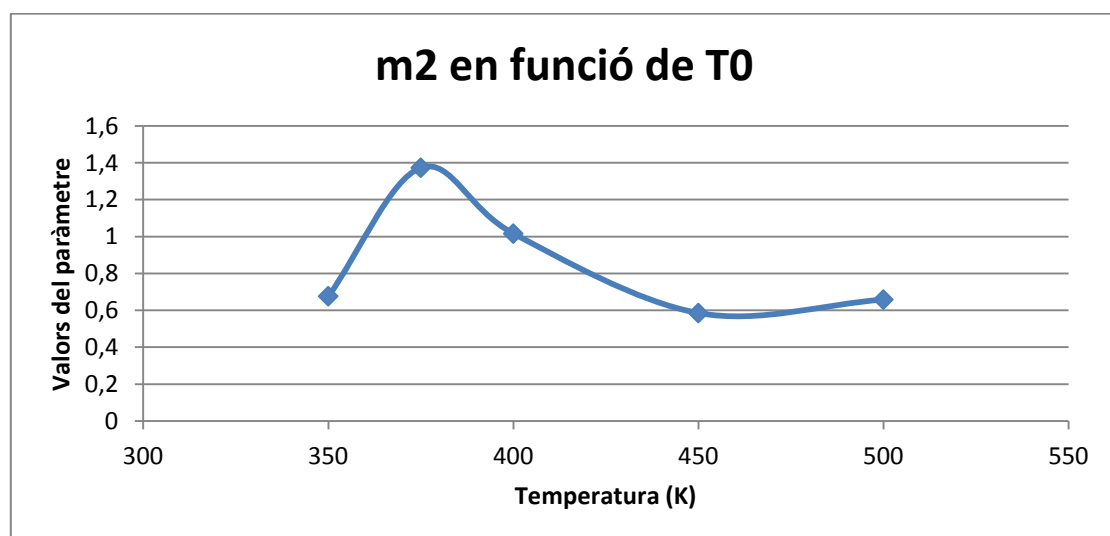
Gràfica 7.2. Tendència paràmetre Ω_b (aigua).



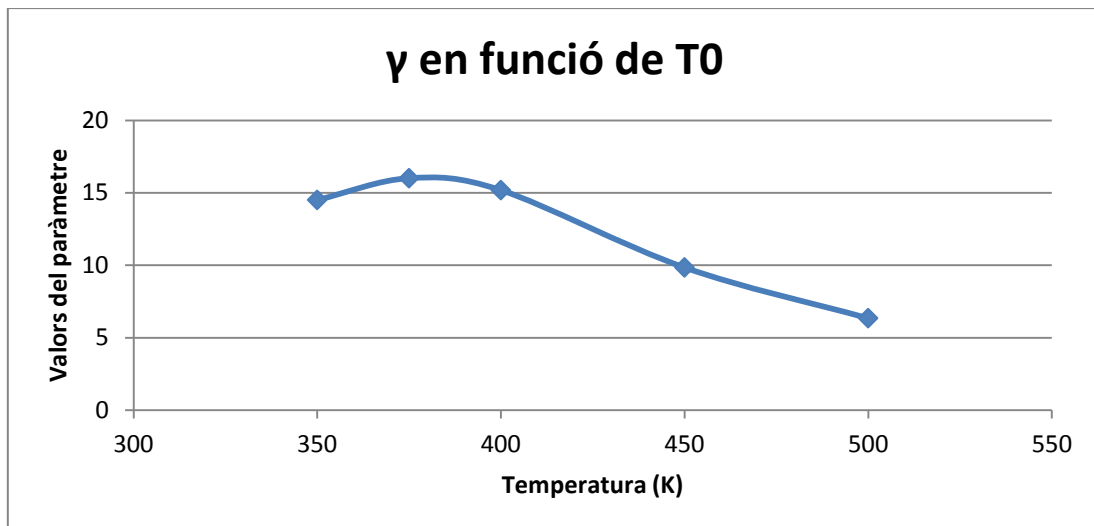
Gràfica 7.3. Tendència paràmetre m_0 (aigua).



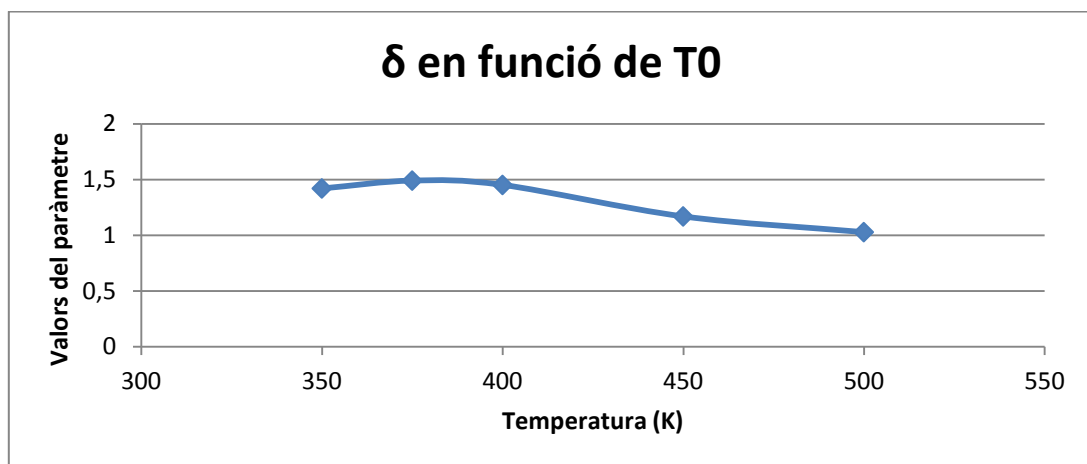
Gràfica 7.4. Tendència paràmetre m_1 (aigua).



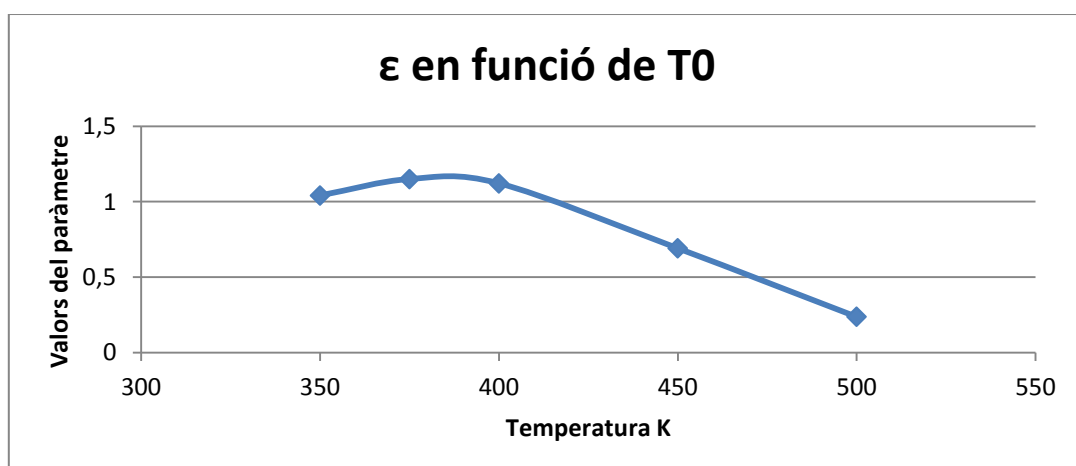
Gràfica 7.5. Tendència paràmetre m_2 (aigua).



Gràfica 7.6. Tendència paràmetre γ (aigua)



Gràfica 7.7. Tendència paràmetre δ (aigua)



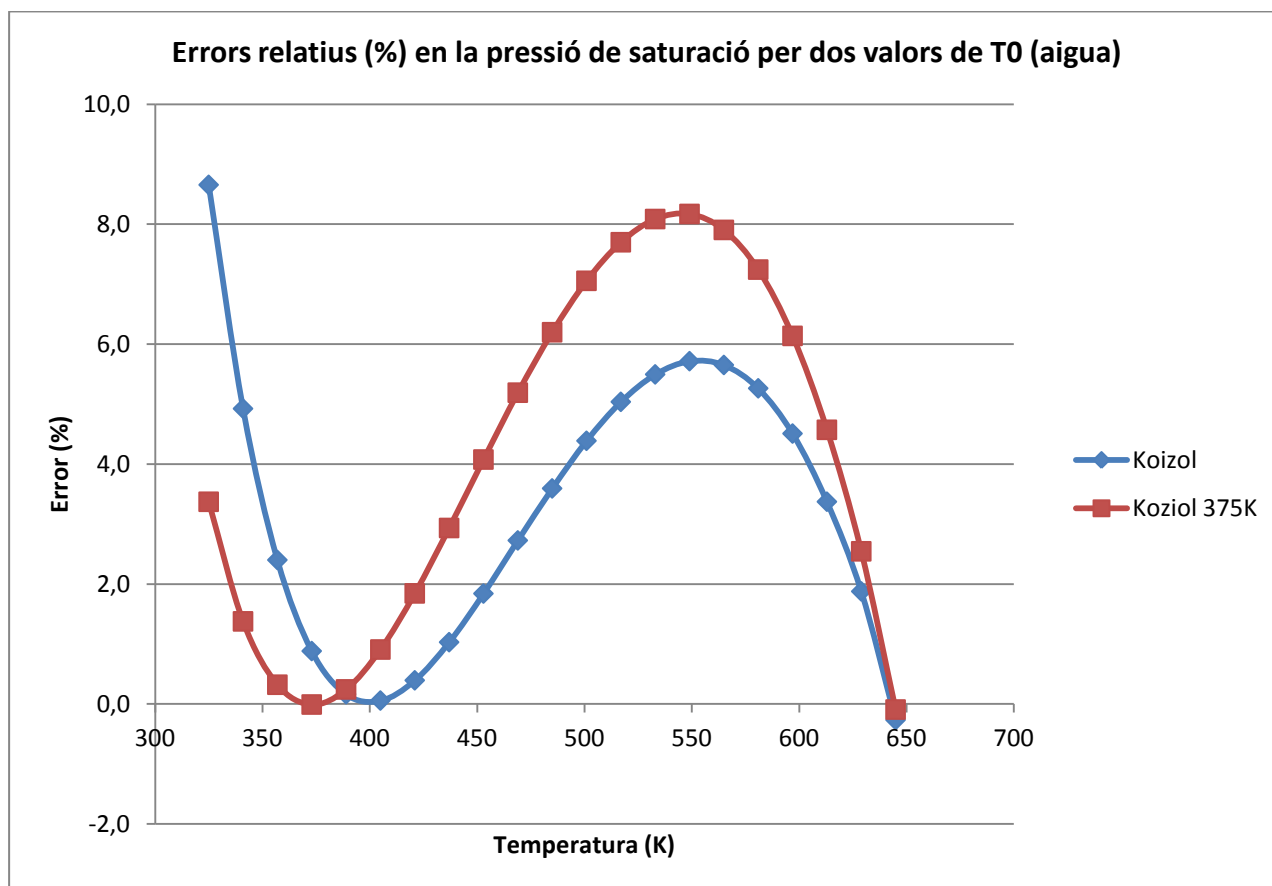
Gràfica 7.8. Tendència paràmetre ϵ (aigua).

Després de poder veure gràficament la tendència dels paràmetres hem de destacar que el paràmetre més significatiu a l'hora de calcular els paràmetres es la δ , i es que aquesta no pot superar mai el valor de 1,5 ja que en el cas de fer-ho no es podrien calcular tots els paràmetres degut a que aquesta queda restringida per una equació. Si δ és superior a 1,5 la temperatura de Boyle donaria negativa cosa que no tindria sentit. Tenint en compte això s'ha de comentar que no totes les temperatures són bones per agafar el punt de saturació (T_0 i P_0).

7.3. Prediccions de la corba de saturació amb paràmetres a diferents T_0 per l'aigua.

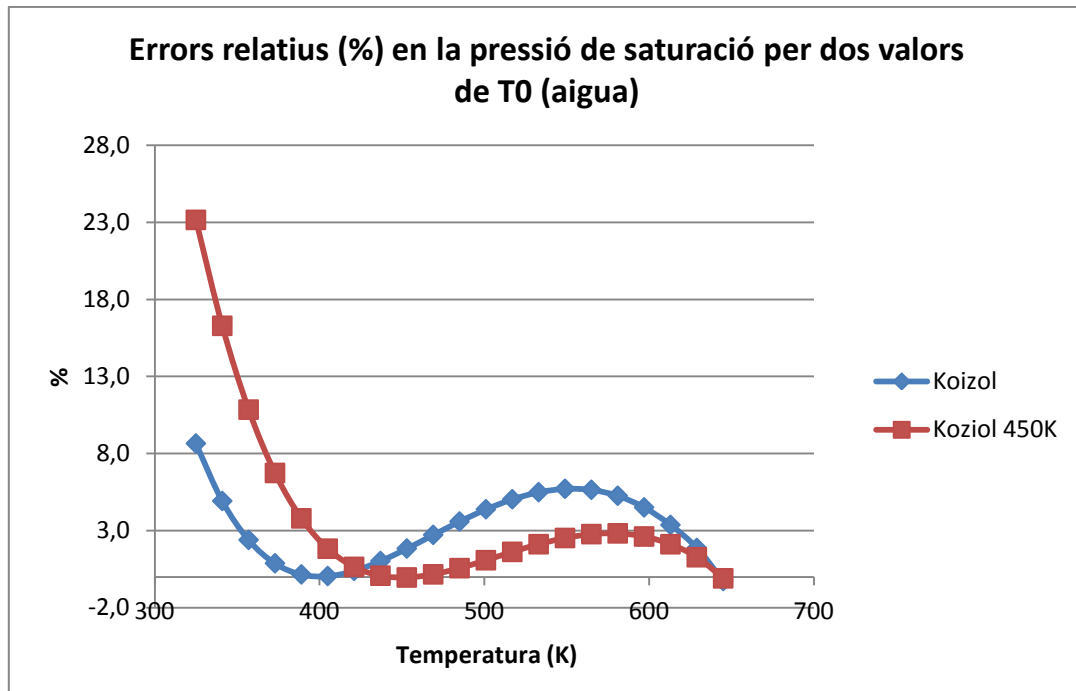
En aquest punt del projecte veurem com afecta el canvi del punt de saturació a la predicció de les propietats de saturació per l'aigua. Així doncs veiem com afecta el canvi de temperatura del punt de saturació de l'aigua, de $T_0 = 400\text{K}$, a 375K i 450K . Les taules són d'errors que sembla que s'apreciï millor la diferència, ja que en la predicció de saturació es solapen les línies i no s'observa bé.

7.3.1. Predicció de la pressió de saturació



Gràfica 7.9. Errors relatius en la predicció de la pressió de saturació per l'aigua a $T_0 = 375\text{K}$ enfront $T_0 = 400\text{K}$ amb l'equació de Koizol.

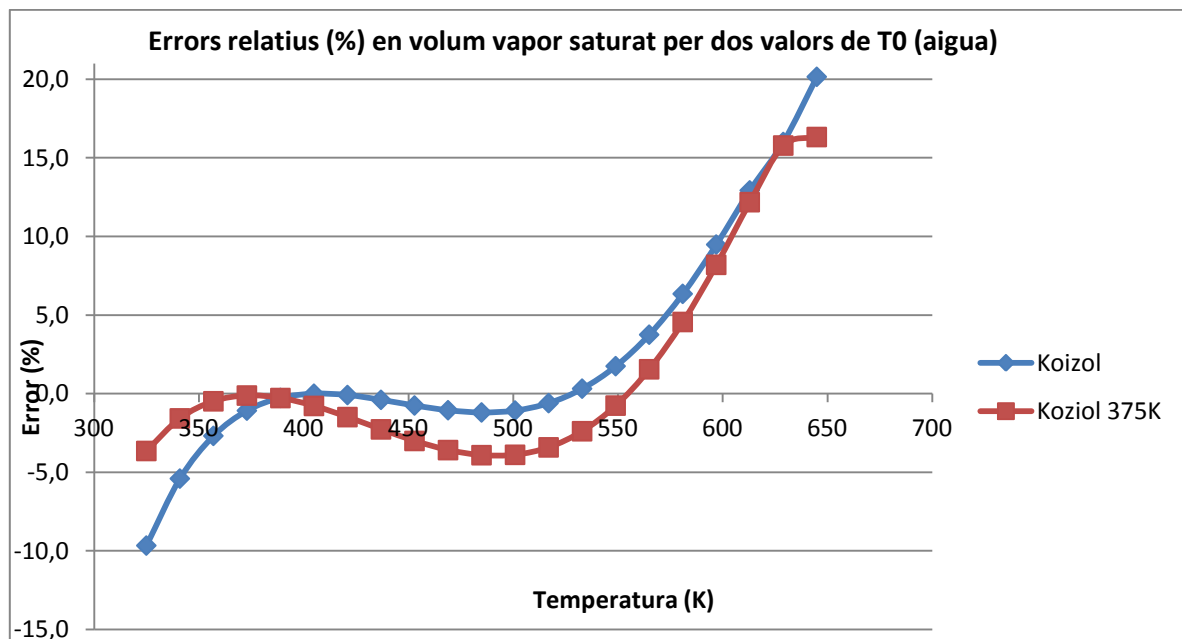
Observant la gràfica 7.9 es veu que el canvi de T_0 ha fet variar la predicció lleugerament millorant la predicció a temperatures inferiors a 350K i empitjorant-la a temperatures superiors, enfront la els errors generats a $t_0=400\text{K}$.



Gràfica 7.10. Errors relatius (%) en la predicció de la pressió de saturació a $T_0 = 450K$ enfront $T_0 = 400K$ amb l'equació de Koizol.

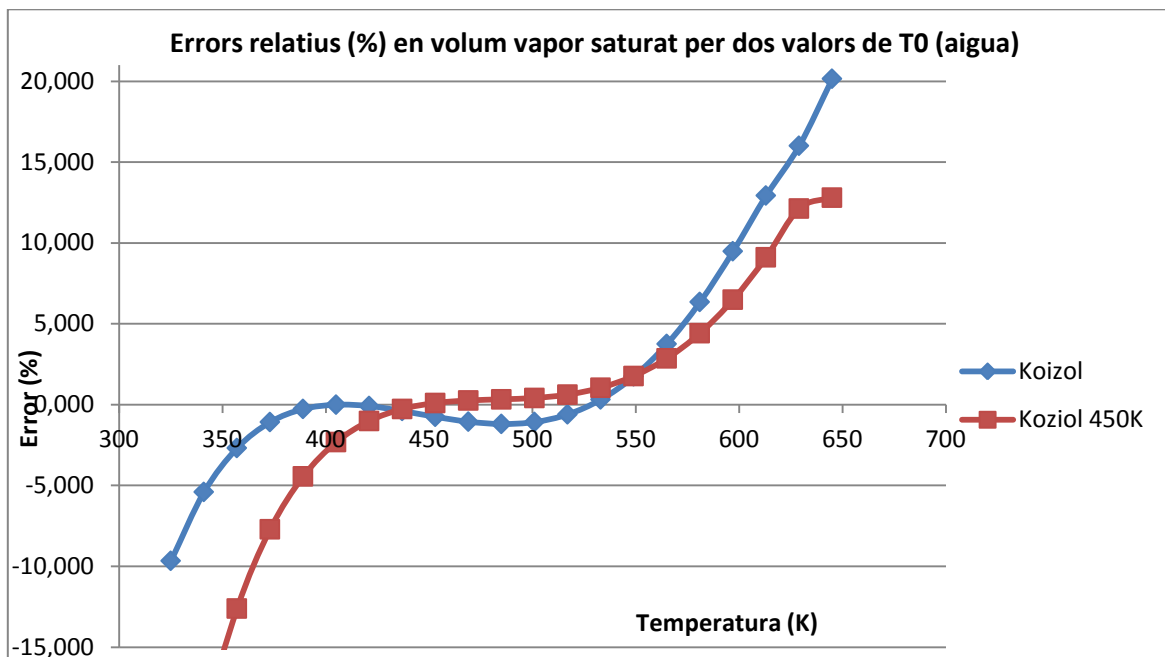
En aquest altre cas d'agafar una T_0 superior succeeix exactament al contrari, afavorint les prediccions de la zona de 450K en amunt i empitjorant les temperatures inferiors a aquesta, enfront els errors generats a 400K.

7.3.2. Predicció del volum del vapor saturat



Gràfica 7.11. Errors relatius en la predicció del volum del vapor saturat a $T_0=375K$ enfront $T_0=400K$ amb l'equació d'estat de Koizol.

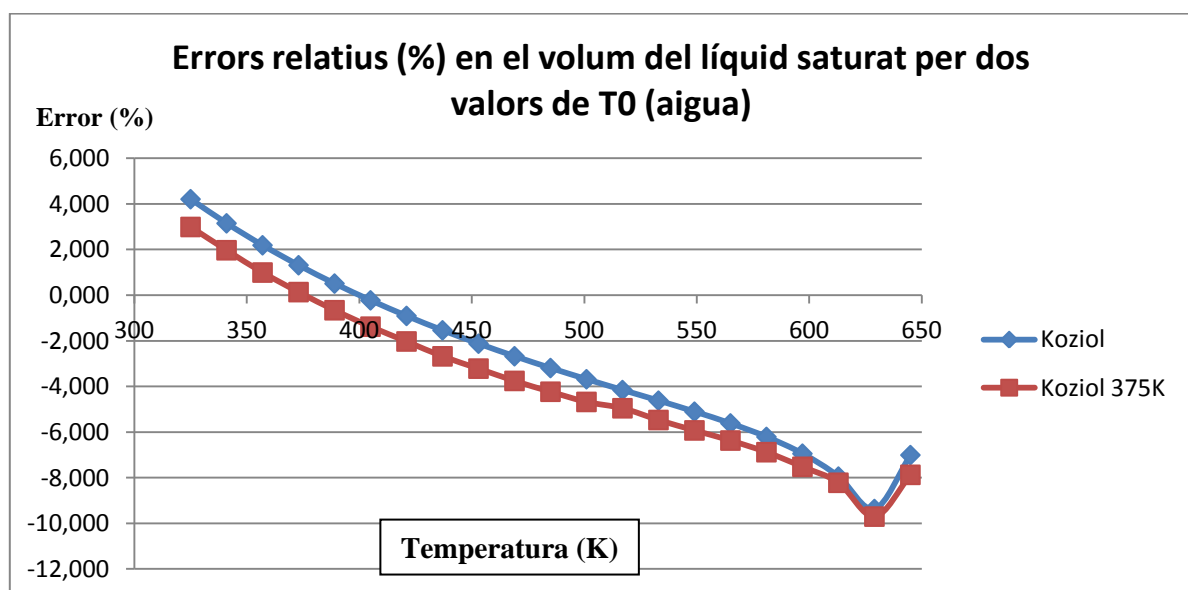
En el cas de la predicció del volum del vapor saturat ens trobem en la mateixa situació i es que millora la predicció per sota la temperatura de 375K mentre que l'empitjora a temperatures superiors, enfront els errors generats a 400K.



Gràfica 7.12. Errors relatius en la predicció del volum del vapor saturat a $T_0=450K$ enfront $T_0=400K$ amb l'equació d'estat de Koizol.

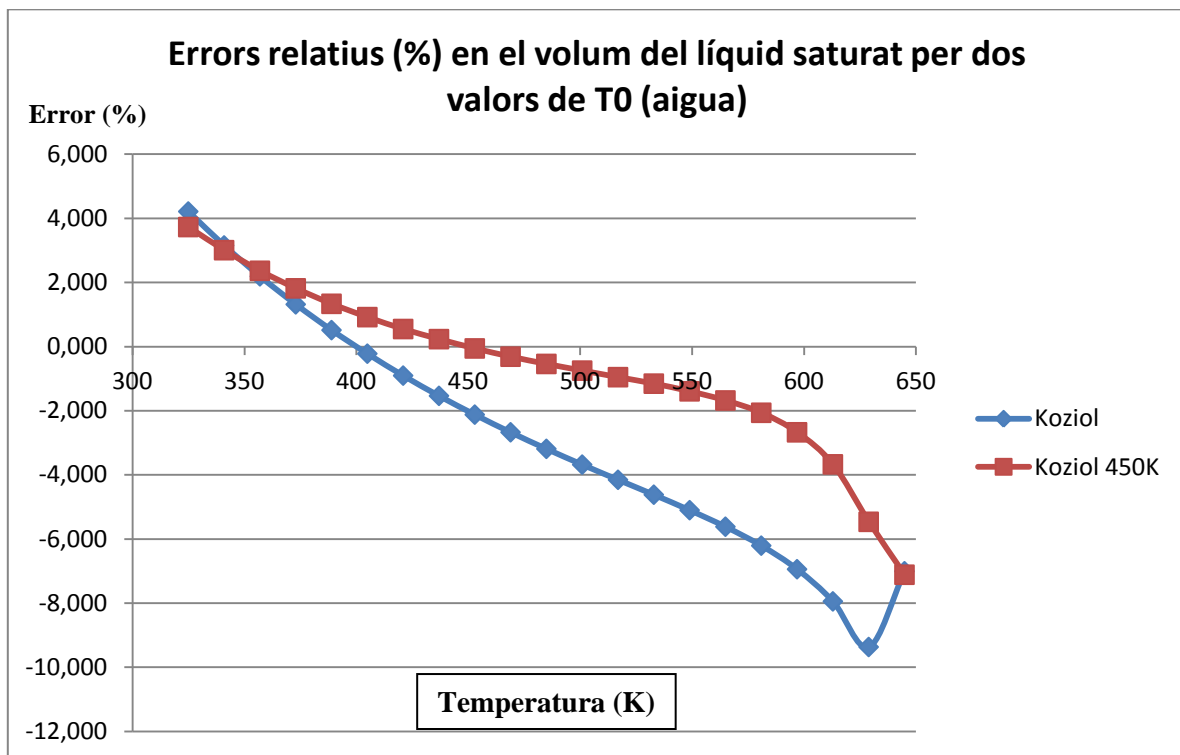
A la temperatura de 450K també trobem que la predicció es millor a temperatures superiors a 450K i pitjor a temperatures inferiors, sempre prenent com a referència la corba de saturació que es genera a una t_0 de 400K.

7.3.3. Predicció del volum del líquid saturat



Gràfica 7.13. Errors relatius (%) en la predicció del volum del líquid saturat a $T_0=375K$ enfront $T_0=400K$ amb l'equació d'estat de Koizol.

En el cas de la predicció del volum del líquid saturat, al canviar la temperatura de referència sembla com que la funció dels errors quedes desfasada lleugerament cap a la dreta, millorant la predicció a temperatures inferiors a 375K i empitjorant-lo a temperatures superiors a aquesta.



Gràfica 7.14. Errors relatius en la predicció del volum del líquid saturat a $T_0=450K$ enfront $T_0 = 400K$ amb l'equació d'estat de Koziol.

Com s'observa en la gràfica 7.14, la predicció de les propietats de saturació generades a una temperatura de referència de 450K són més ajustades a temperatures superiors a dita temperatura mentre que a temperatures inferiors els errors són lleugerament superiors que a les propietats de saturació que es generen a la temperatura de referència de 400K.

8.- APLICACIÓ DE L'EQUACIÓ QUÍNTICA A FLUIDS REFRIGERANTS PURS: DETERMINACIÓ DELS PARÀMETRES DE L'EQUACIÓ D'ESTAT

8. APLICACIÓ DE L'EQUACIÓ QUÍNTICA A FLUIDS REFRIGERANTS PURS: DETERMINACIÓ DELS PARÀMETRES DE L'EQUACIÓ D'ESTAT

En aquest apartat es generen els paràmetres de la equació quíntica de Koziol per tal de poder aplicar-la i generar propietats, per poder veure com es comporta aquesta equació davant aquest tipus de substàncies. En l'Annex 10 del projecte s'explica el mètode per a determinar els paràmetres de l'equació quíntica de Koziol per a una substància donada.

Primer de tot haurem de seleccionar un punt de saturació que segons Koziol podia ser escollit arbitràriament, però com ja hem anomenat anteriorment, això no és del tot cert ja que el paràmetre δ restringeix el rang de temperatures que es poden escollir com a T_0 . Veient la taula original de Koziol on facilita les dades i els paràmetres necessaris per aplicar la pròpia equació, trobem una substància força important per aquest apartat. Es tracta del CF_4 o el fluid refrigerant R-14. Fixant-nos amb les temperatures reduïdes de totes les substàncies vam fixar els criteris per agafar la temperatura de referència segons la qual agafaríem el punt de saturació de referència. Així doncs es va optar per agafar una temperatura de referència de $0.62T_R$, tot i que en alguns casos difereix una mica ja que a $0.62T_R$ sorgien problemes a l'hora de calcular els paràmetres m que són els relacionats amb la temperatura de Boyle i alhora amb el paràmetre δ .

Els fluids refrigerants s'han escollit segons la importància i utilitat (R-134a), segons el RSIF (reglament de seguretat per instal·lacions frigorífiques) actual i també tenint en compte que tinguéssim una font de dades fiable disponible. En aquest cas totes les dades necessàries han sortit del Llibre web de química del NIST [27].

Primer de tot s'hauran de buscar totes les dades necessàries per a poder executar el software i d'aquesta manera obtenir els paràmetres. Així doncs totes les dades han estat extretes del NIST [27] exceptuant la temperatura de Boyle que sorgeix d'un altre full de càlcul MS-Excel o bé de la referència bibliogràfica [14]:

Substància	PM(kg/kmol)	Teb (K)	P0 (Pa)	T0 (K)	v_0' (m ³ /kmol)	v_0'' (m ³ /kmol)	Δv_{aph} (MJ/kmol)
R-14/CF ₄	88,0043	145,1	20880	126	0,05174	49,489	12,66
R-41/CH ₃ F	34,0329	195,027	339760	220	0,041228	4,8552	15,2614
R-32/CH ₂ F ₂	52,0234	221,499	239650	240	0,044838	7,7224	18,7643
R-23/CHF ₃	70,0138	191,132	74599	186	0,04779	20,003	16,9624
R-152a/CHF ₂ CH ₃	66,05	249,127	66451	240	0,064128	29,063	22,3158
R-134a/CF ₃ CH ₂ F	102,0309	247,076	48192	232	0,071802	38,999	23,118
R-143a/CF ₃ CH ₃	84,0404	225,909	58605	215	0,070285	29,445	19,667
R-125/CF ₃ CHF ₂	120,0214	225,06	45417	210	0,076615	37,508	20,646
R-245fa/CF ₃ CH ₂ CHF ₂	134,0479	288,05	36427	265	0,094111	59,23	28,019
R-245ca/CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	134,0479	298,28	47603	280	0,093691	47,589	28,221
R-236fa/CF ₃ CH ₂ CF ₃	152,0384	271,71	31735	247	0,10006	63,417	26,193
R-236ea/CF ₃ CHFCHF ₂	152,0384	279,34	35198	256	0,098016	59,145	26,776
R-227ea/CF ₃ CHFCF ₃	170,0289	256,73	32020	233	0,10491	59,137	24,032

Taula 8.1. Dades del punt de saturació extretes del NIST [27]

Substància	Pc (Pa)	Tc(K)	vc (m3/kmol)	ω	T punt 3	T Boyle[14]
R-14/CF4	3745000	227,527	0,14065	0,1785	98,94	551,77
R-41/CH3F	5897000	317,28	0,107527	0,2012	175	761,81
R-32/CH2F2	5282000	351,225	0,122698	0,2769	136,34	812,25
R-23/CHF3	4832000	299,293	0,132979	0,263	118,02	696,17
R-152a/CHF2CH3	4516750	386,411	0,179486	0,27521	154,56	893,69
R-134a/CF3CH2F	4059280	374,21	0,19932	0,32684	169,85	844,44
R-143a/CF3CH3	3761000	345,857	0,194991	0,2615	161,82	805,4
R-125/CF3CHF2	3617700	339,173	0,209249	0,3052	172,52	773,02
R-245fa/CF3CH2CHF2	3640000	427,2	0,259282	0,3724	200	943,84
R-245ca/CHF2CF2CH2F	3925000	447,57	0,256014	0,3536	200	997,38
R-236fa/CF3CH2CF3	3200000	398,07	0,275786	0,37721	179,52	877,59
R-236ea/CF3CHFCHF2	3501980	412,44	0,27005	0,3794	242	908,33
R-227ea/CF3CHFCF3	2999000	375,95	0,293255	0,354	146,35	837,62

Taula 8.2. Dades del punt crític extretes del NIST [27] i altres dades [14]

Una vegada conegudes totes aquestes dades ja podem anar executant el software per anar generant cadascun dels paràmetre per a tots els fluids refrigerants.

Veiem doncs els valors que prenen els 8 paràmetres de Koziol per a 13 fluids refrigerants:

Substància	Ω_a	Ω_b	m0	m1	m2	γ	δ	ϵ
R-14/CF4	0,5146512	0,0666081	0,6685444	0,3222108	0,102647	5,429124	1,215372	0,711126
R-41/CH3F	0,5992979	0,0449689	0,7270489	0,0288603	0,8171563	13,3044062	1,4601889	1,1194672
R-32/CH2F2	0,5780579	0,0442892	0,8189807	0,1772342	0,7661481	12,4307329	1,4306274	1,1293955
R-23/CHF3	0,5100000	0,0598827	0,5993131	-0,1744552	0,3138815	5,67777	1,1180775	0,5026407
R-152a/CHF2CH3	0,5625539	0,0499060	0,8259913	0,3257093	0,4814652	10,3360151	1,3911958	1,0220188
R-134a/CF3CH2F	0,5452521	0,0549286	0,8776009	0,3685498	0,3636828	8,3903952	1,3199379	0,9057874
R-143a/CF3CH3	0,5607132	0,0492401	0,8604021	0,3635587	0,7021876	10,9792765	1,4635055	1,104352
R-125/CF3CHF2	0,5288597	0,0641312	0,7539729	0,2365595	0,1866104	5,6190646	1,151786	0,6291872
R-245fa/CF3CH2CHF2	0,5341380	0,0612314	0,8709733	0,3187561	0,2553986	6,4335935	1,2059902	0,7210092
R-245ca/CHF2CF2CH2F	0,5271470	0,0549915	1,03562	0,577037	0,6708845	8,8071998	1,4511377	1,0541364
R-236fa/CF3CH2CF3	0,5322288	0,0633782	0,8372121	0,2852462	0,2233349	5,8324808	1,159277	0,6407225
R-236ea/CF3CHFCHF2	0,5104195	0,0577865	1,0375749	0,6419349	0,3891434	7,397404	1,3824126	0,9831131
R-227ea/CF3CHFCF3	0,4904519	0,0566891	1,0378437	0,657526	0,3929675	7,0344587	1,4021753	1,0506563

Taula 8.3. Paràmetres de l'equació de Koziol per fluids refrigerants.

Un cop tenim tots els paràmetres repesats, és a dir que no difereixin gaire dels de la llista original de Koziol, procedirem a fer l'estudi de la corba de saturació per als fluids refrigerants.

**9.- ESTUDI DE LA PREDICCIÓ DE
LES PROPIETATS DE SATURACIÓ
I PROPIETATS
TERMODINÀMIQUES AMB
L'EQUACIÓ QUÍNTICA PER A
DIVERSOS FLUIDS
REFRIGERANTS PURS, I
COMPARACIÓ AMB LES
EQUACIONS D'ESTAT CÚBIQUES**

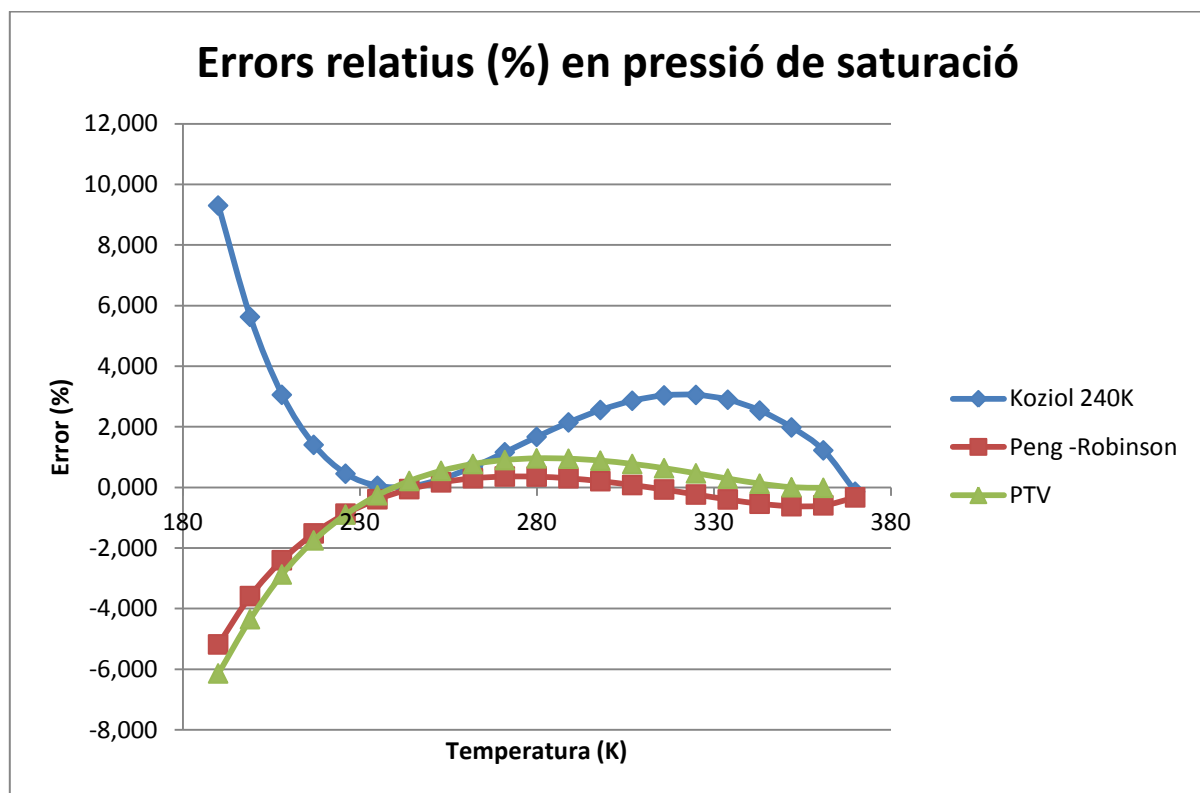
9. ESTUDI DE LA PREDICCIÓ DE LES PROPIETATS DE SATURACIÓ I PROPIETATS TERMODINÀMIQUES AMB L'EQUACIÓ QUÍNTICA PER A DIVERSOS FLUIDS REFRIGERANTS PURS, I COMPARACIÓ AMB LES EQUACIONS D'ESTAT CÚBIQUES.

En el novè apartat del projecte es farà un estudi del comportament de l'equació quíntica de Koziol en el cas de generar propietats dels fluids refrigerant mencionats en l'apartat anterior. Ens centrarem bàsicament amb 2 fluids refrigerants presents en el Reglament de Seguretat d'Instal·lacions Frigorífiques i força importants com són el R-134a i el R-32. Primer de tot realitzarem l'estudi per la corba de saturació i després veurem com es comporta en totes les seves fases.

9.1. Predicció de les propietats de saturació per als fluids refrigerants.

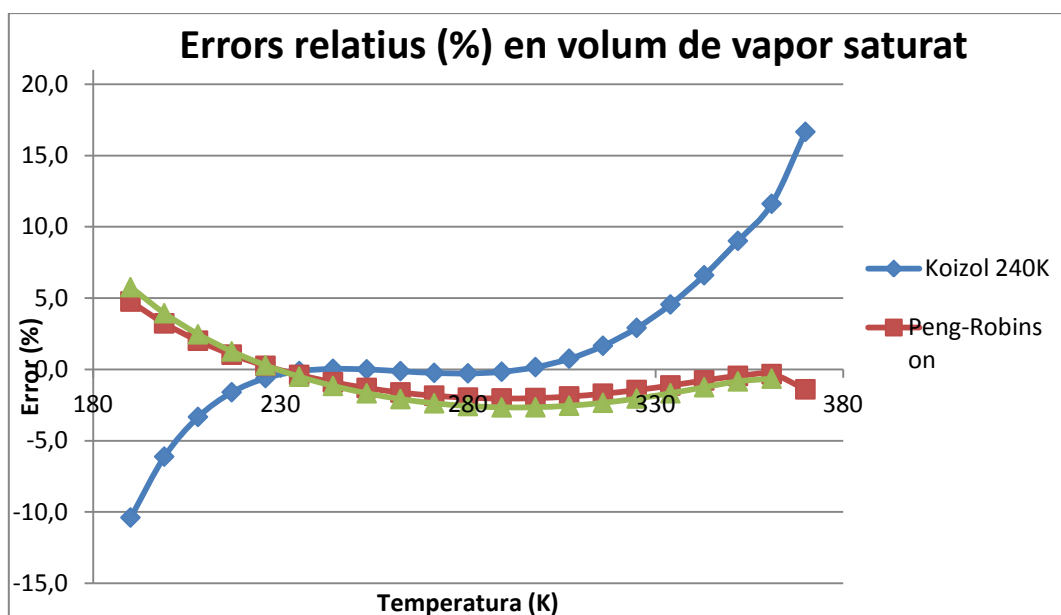
9.1.1. Fluid Refrigerant R-134a

Primer de tot veiem quin és el seu comportament a l'hora de predir la pressió de saturació.



Gràfica 9.1. Errors relatius en la predicció de la Pressió de saturació del R-134a amb paràmetres avaluats a $T_0 = 240\text{ K}$

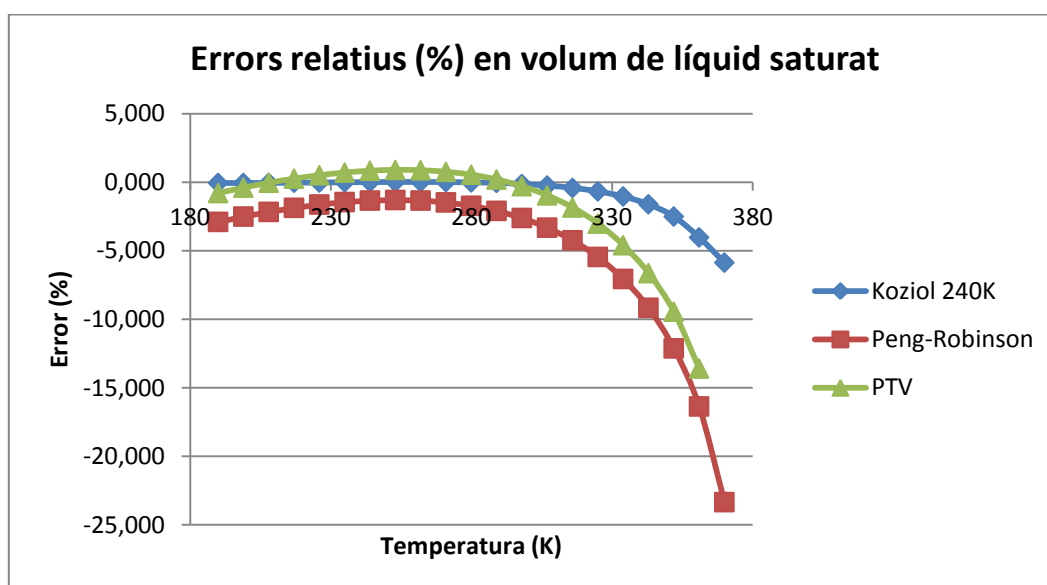
Tot i tenir uns errors més elevats que les cúbiques de Peng-Robinson i Patel-Teja-Valderrama en l'interval de temperatures 280-380K els errors no arriben al 4% a no se que baixis la temperatura per sota de 200K, així que creiem més que acceptable aquesta predicció per el R-134a. En segon lloc haurem de veure com es comporta en la predicció del volum del vapor saturat.



Gràfica 9.2. Errors relatius en la predicció del volum del vapor saturat del R-134a amb paràmetres avaluats a $T_0=240\text{K}$.

En el gràfic 9.2 s'observa que la equació quíntica de Koziol s'ajusta molt millor que les cúbiques en la predicció del volum del vapor saturat en l'interval 230-290K

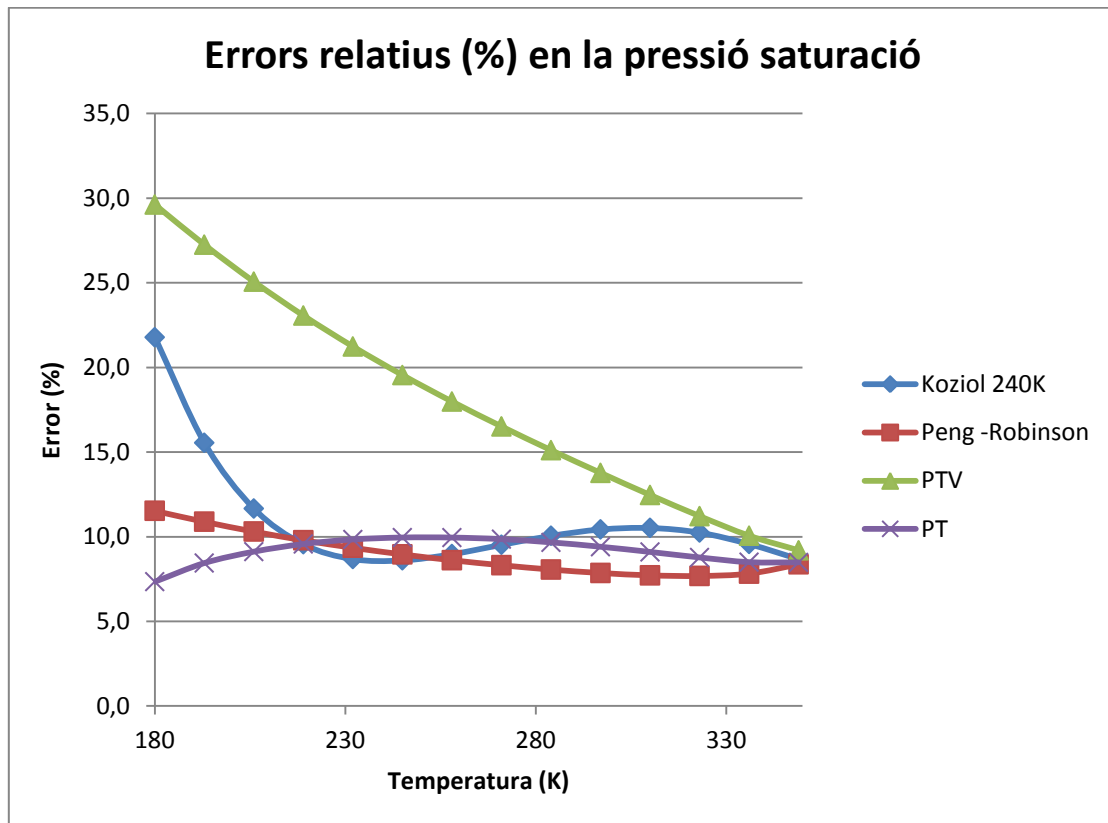
Per últim, valorem com es comporta la quíntica en la predicció del volum del líquid saturat.



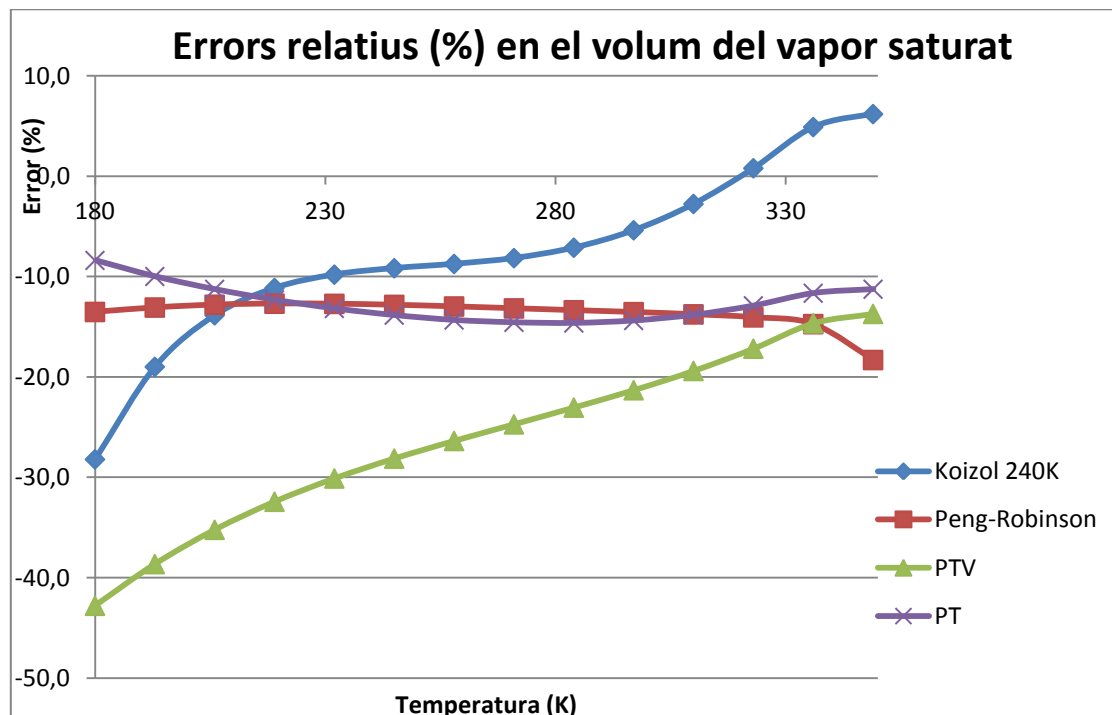
Gràfica 9.3. Errors relatius en la predicció del volum del líquid saturat del R-134a amb paràmetres avaluats a $T_0=240\text{K}$.

En la gràfica 9.3 s'observa un molt bon comportament predictiu del volum del líquid, igual que havia succeït en les 4 substàncies analitzades en l'apartat 5

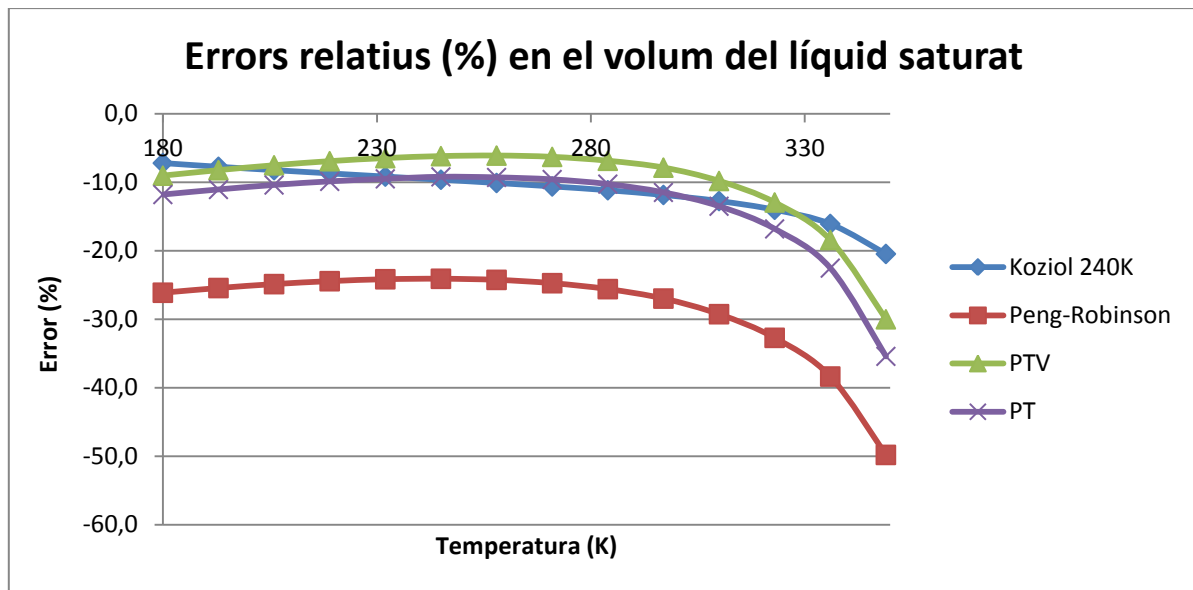
9.1.2. Fluid Refrigerant R-32



Gràfica 9.4. Errors relatius en la predicció de la Pressió de saturació del R-32 amb paràmetres avaluats a $T_0 = 240\text{K}$



Gràfica 9.5. Errors relatius (%) en la predicció del volum del vapor saturat del R-32 amb paràmetres avaluats a $T_0 = 240\text{K}$

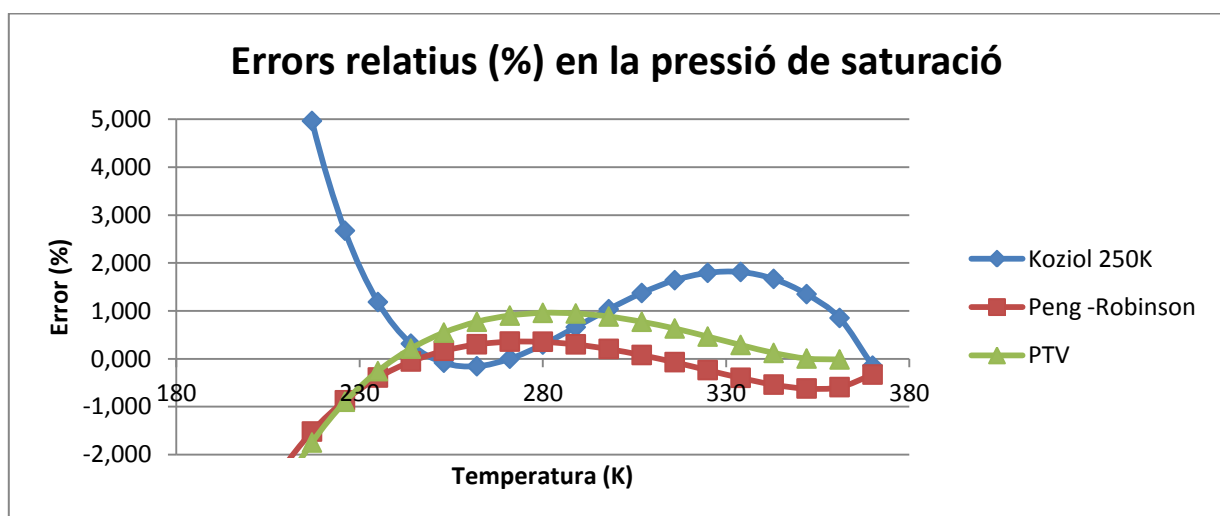


Gràfica 9.6. Errors relatius en la predicció del volum del líquid saturat del R-32 amb paràmetres avaluats a $T_0 = 240K$

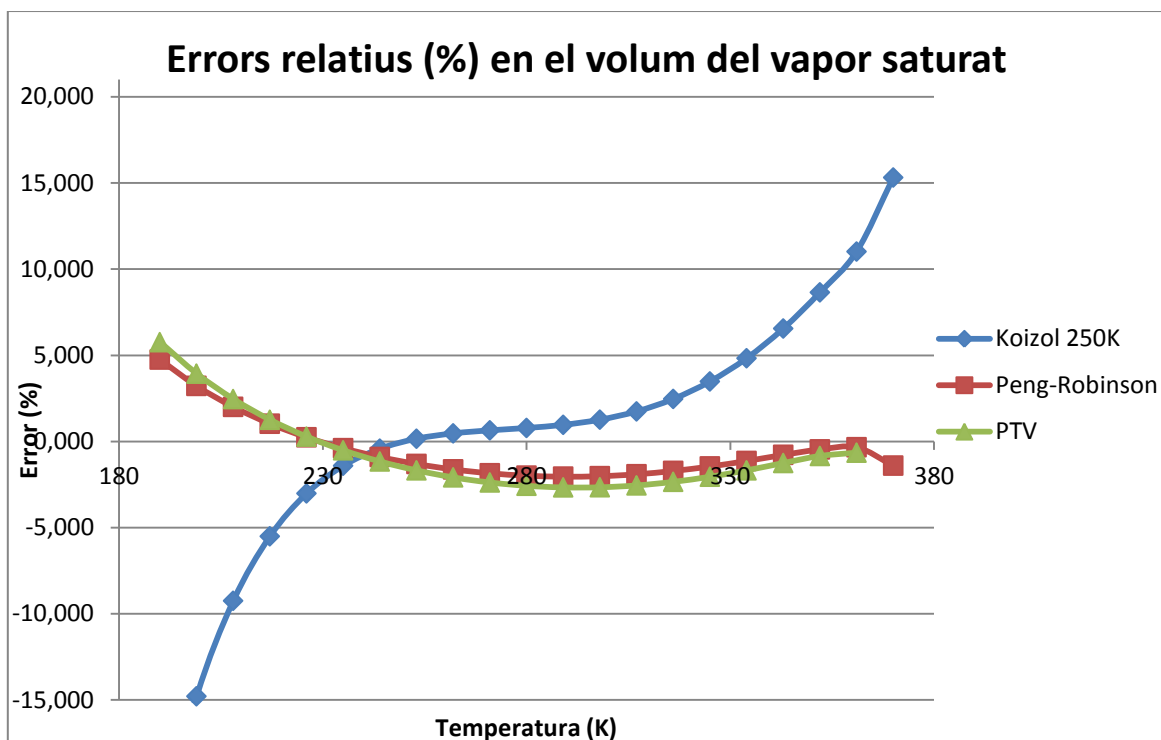
Pel fluid refrigerant R-32, alhora de calcular la pressió de saturació observem un comportament força similar al de la resta d'equacions cúbiques tot i que totes elles generen uns errors de aproximadament el 10%. En el cas de voler estudiar el volum del vapor saturat, succeeix el mateix, i es que totes elles generen un valor aproximat del 10%, tot i que la quíntica de Koziol en aquest cas és la que té més bondat alhora de predir les el volum. Pel que fa al volum del líquid saturat ens trobem en la mateixa situació, tot i que aquest cop l'equació més fidel és la de Patel-Teja-Valderrama.

9.2. Predicció de les propietats de saturació per a fluids refrigerants per un altre valor de la temperatura T_0 .

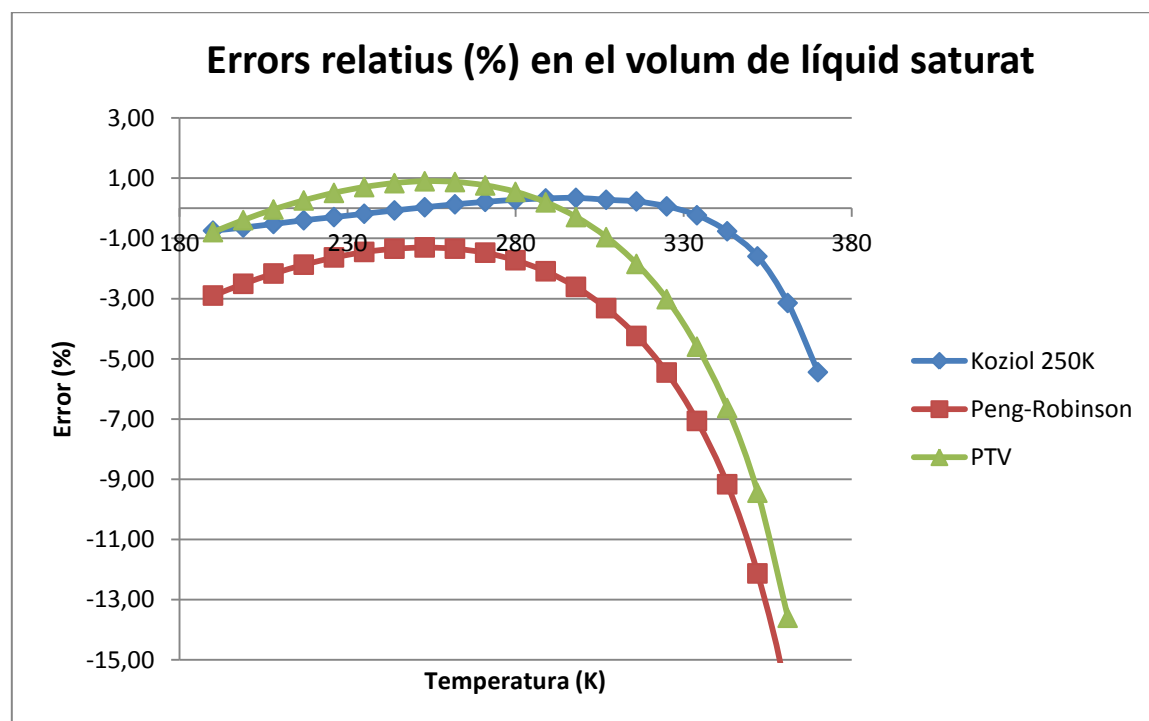
9.2.1. Fluid Refrigerant R-134a amb paràmetres avaluats a $T_0 = 250K$



Gràfica 9.7. Errors relatius en la predicció de la Pressió de saturació del R-134a amb paràmetres avaluats a $T_0 = 250 K$



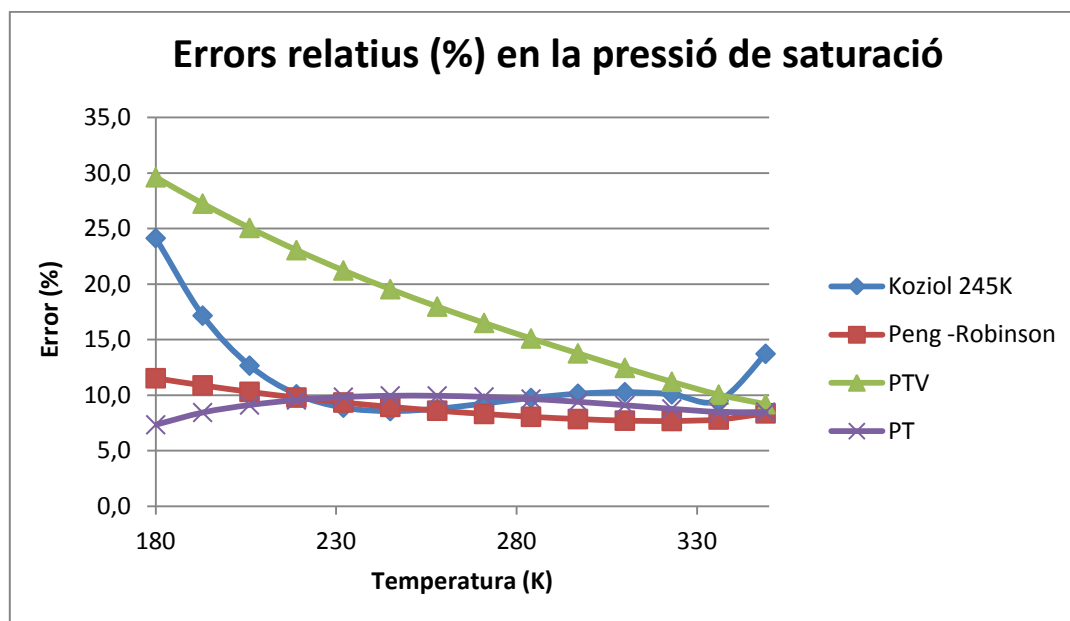
Gràfica 9.8. Errors relatius en la predicció del volum del vapor saturat del R-134a amb paràmetres avaluats a $T_0 = 250\text{K}$



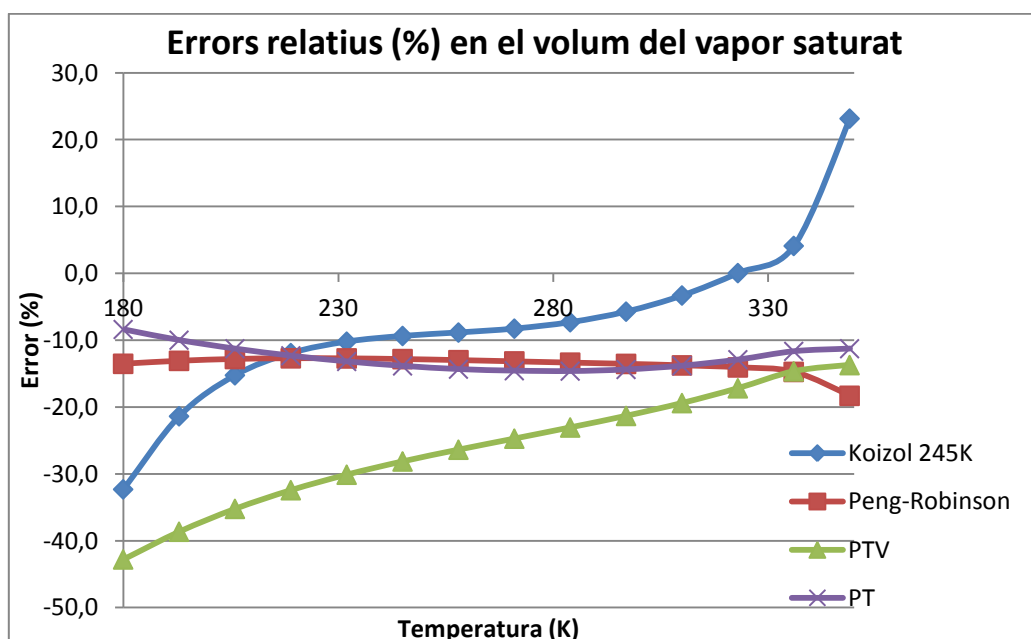
Gràfica 9.9. Errors relatius en la predicció del volum del líquid saturat del R-134a amb paràmetres avaluats a $T_0 = 250\text{K}$

Després de veure el comportament de predicció tant per la pressió, per volum del líquid i pel volum de vapor, s'observa que el fet de canviar la T_0 de referència fa que millori o empitjori el comportament predictiu. Si agafem una temperatura de referència propera a T_c , en aquell interval tindrem errors petits mentre que d'aquella mateixa temperatura cap a baix trobarem errors més grans.

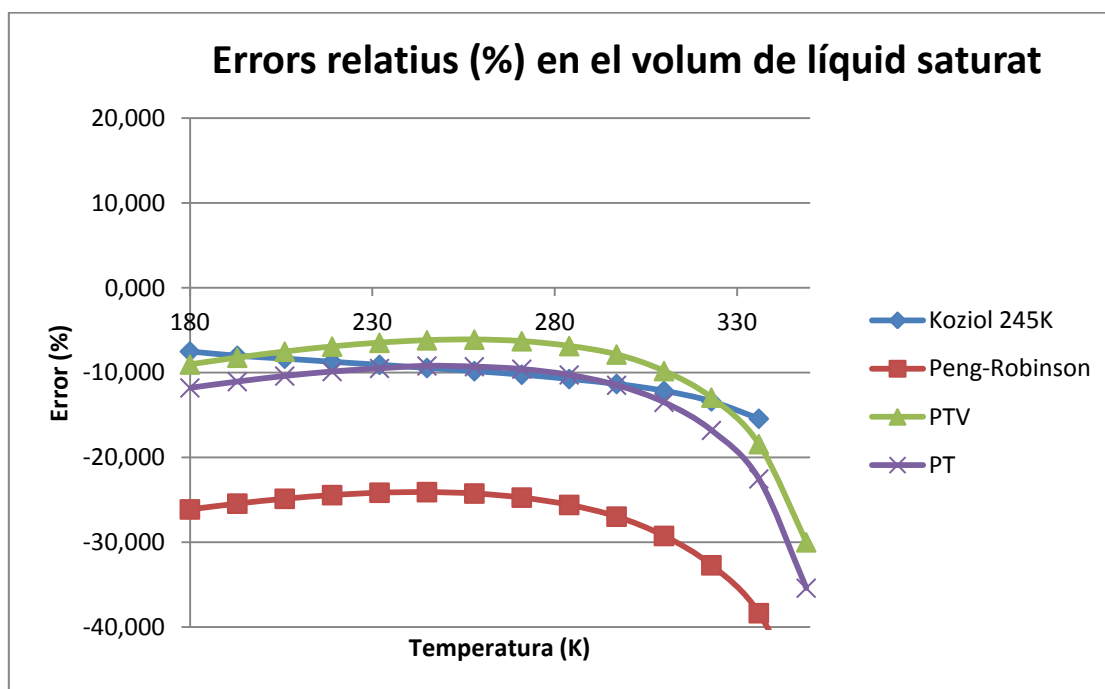
9.2.2. Fluid Refrigerant R-32 a amb paràmetres avaluats a $T_0 = 245K$



Gràfica 9.10. Errors relatius en la predicció de la Pressió de saturació del R-32 amb paràmetres avaluats a $T_0 = 245K$.



Gràfica 9.11. Errors relatius en la predicció del volum del vapor saturat del R-32 amb paràmetres avaluats a $T_0 = 245K$.



Gràfica 9.12. Errors relatius en la predicció del volum del líquid saturat del R-32 amb paràmetres avaluats a $T_0 = 245\text{K}$.

Després d'observar el comportament del R-32 a 245K i comparant-lo amb el R-32 a T_0 de 240 podem afirmar que la temperatura de referència fa variar els errors depenent a quin lloc del rang de temperatures es trobi. Si la T_0 agafada es troba més propera als valors de temperatura inicials, en aquell lloc serà on es trobaran els errors més petits, mentre que si la T_0 es troba més propera a la T_c succeirà al revés.

9.2.3. Taula resum de les millors temperatures T_0 pels paràmetres dels diferents refrigerants

Fluid Refrigerant	Millor temperatura T_0 (K)	Fluid Refrigerant	Millor Temperatura T_0 (K)
R-14	126	R-152a	240
R-23	200	R-227ea	253
R-32	240	R-236ea	276
R-41	230	R-236fa	247
R-125	210	R-245ca	300
R-134a	240	R-245fa	265
R-143a	230		

Taula 9.1 Taula amb les temperatures més aconsellables per agafar com a T_0 .

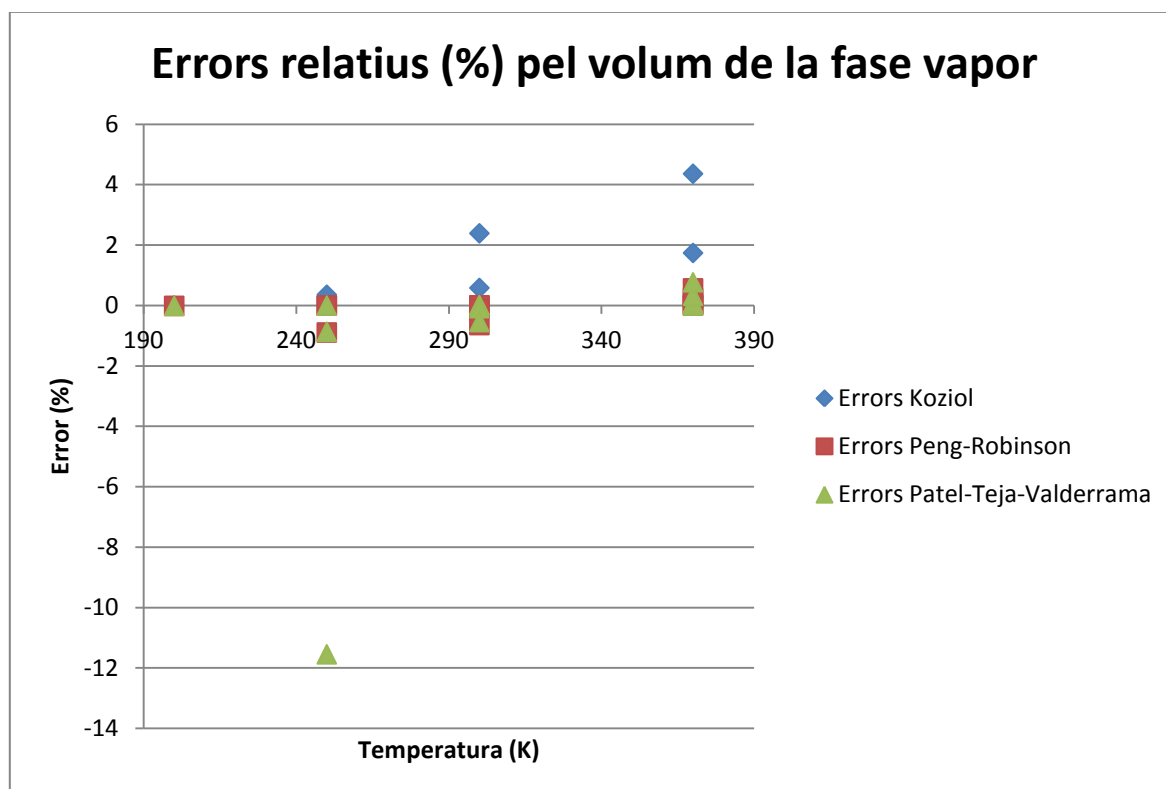
9.2.4 Taula resum dels paràmetres dels refrigerants per les millors temperatures T0.

Substància	Ω_a	Ω_b	m_0	m_1	m_2	γ	δ	ϵ
R-14/CF4	0,514651271	0,0666081	0,6685444	0,3222108	0,102647	5,429124	1,215372	0,711126
R-23/CHF3	0,5441875	0,0535658	0,792258	0,2119893	0,374811	8,4456051	1,3032869	0,9073817
R-32/CH2F2	0,5780579	0,0442892	0,8189807	0,1772342	0,7661481	12,4307329	1,4306274	1,1293955
R-41/CH3F	0,5893471	0,0484927	0,6560035	-0,0899089	0,5424742	11,016521	1,3265128	0,9332096
R-125/CF3CHF2	0,5288597	0,0641312	0,7539729	0,2365595	0,1866104	5,6190646	1,151786	0,6291872
R-134a/CF3CH2F	0,5452521	0,0549286	0,8776009	0,3685498	0,3636828	8,3903952	1,3199379	0,9057874
R-143a/CF3CH3	0,5521912	0,0546801	0,7482787	0,1569584	0,3455231	8,1990414	1,2593258	0,8297214
R-152a/CHF2CH3	0,5625539	0,0499060	0,8259913	0,3257093	0,4814652	10,3360151	1,3911958	1,0220188
R-227ea/CF3CHF2CF3	0,4991865	0,0636585	0,8866256	0,3573849	0,1748032	5,0460742	1,1727062	0,7258072
R-236ea/CF3CHFCH2F	0,5132703	0,0633588	0,9263127	0,4010381	0,2185647	5,6606874	1,2075044	0,7386677
R-236fa/CF3CH2CF3	0,5322288	0,0633782	0,8372121	0,2852462	0,2233349	5,8324808	1,159277	0,6407225
R-245ca/CHF2CF2CH2F	0,5246081	0,0590574	0,9468438	0,36569	0,34857	7,038272	1,294477	0,861482
R-245fa/CF3CH2CHF2	0,5104195	0,0577865	1,0375749	0,6419349	0,3891434	7,397404	1,3824126	0,9831131

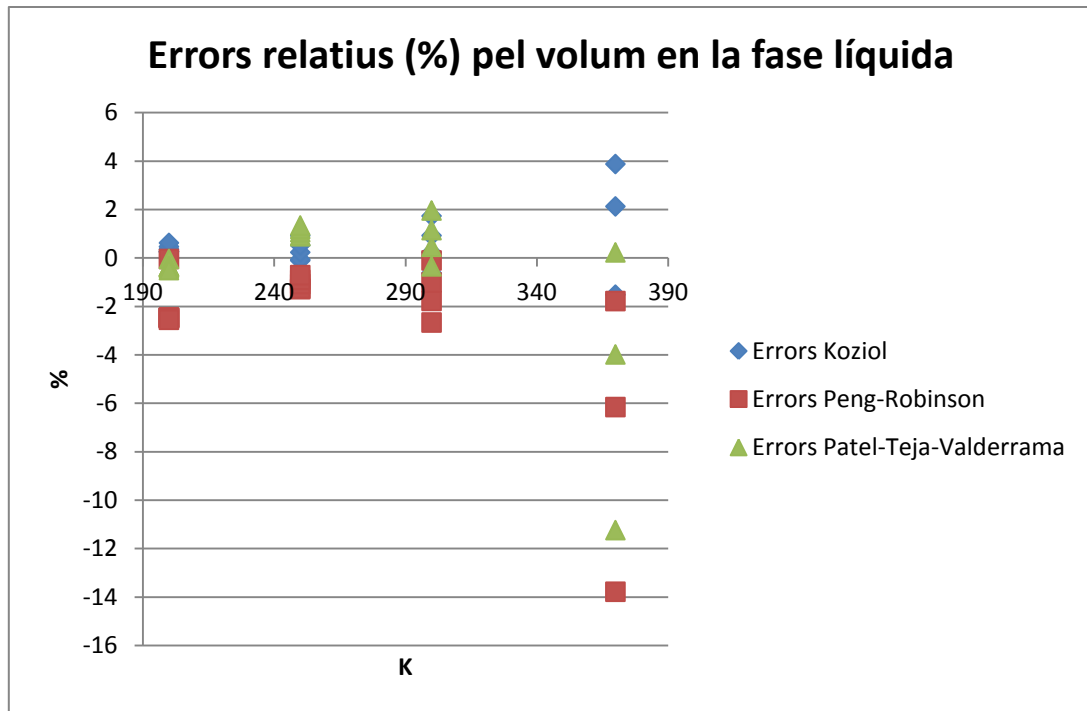
Taula 9.2 Taula dels paràmetres més recomanables per als fluids refrigerants.

9.3. Predicció de les propietats termodinàmiques en la fase líquida, vapor i supercrítica dels fluids refrigerants.

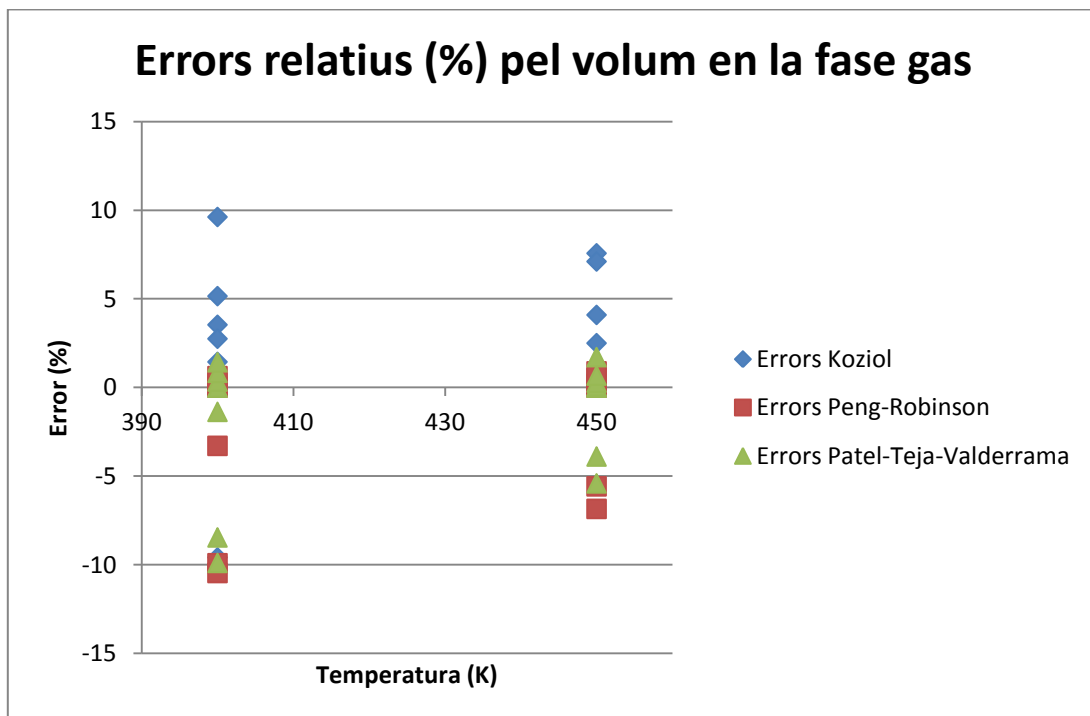
9.3.1. Fluid Refrigerant R-134a



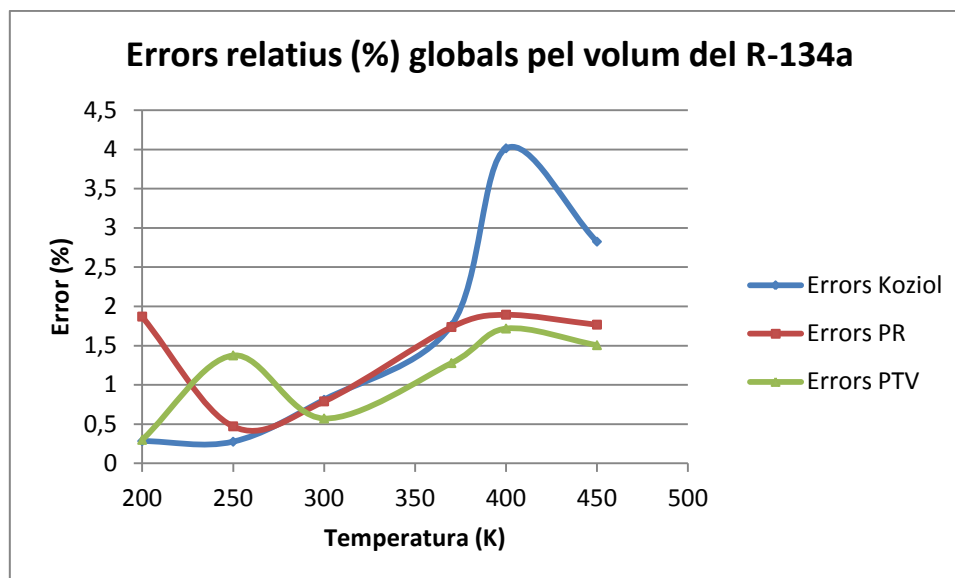
Gràfica 9.13. Dispersió d'errors relatius (%) en la predicció del volum del vapor del R-134a a T0= 232K.



Gràfica 9.14. Dispersió d'errors relatius en la predicció del volum del líquid del R-134a a $T_0 = 232\text{K}$.



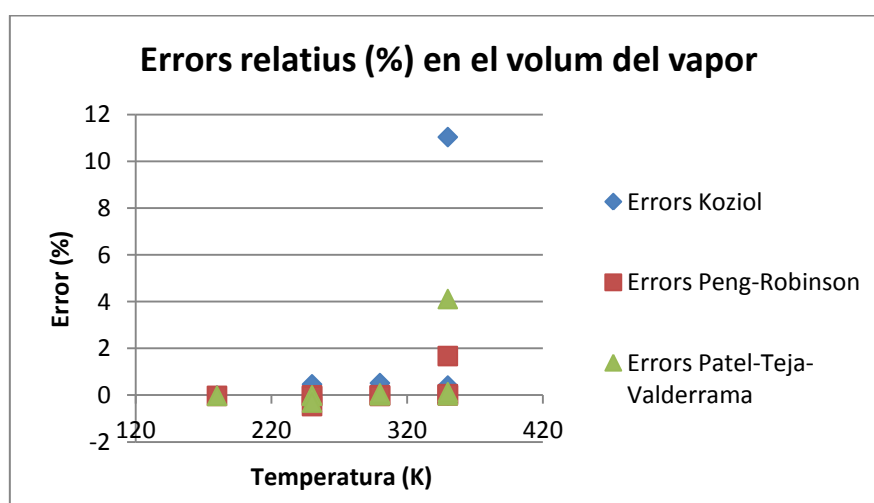
Gràfica 9.15. Dispersió d'errors relatius en la predicció del volum de la zona supercrítica del R-134a a $T_0 = 232\text{K}$.



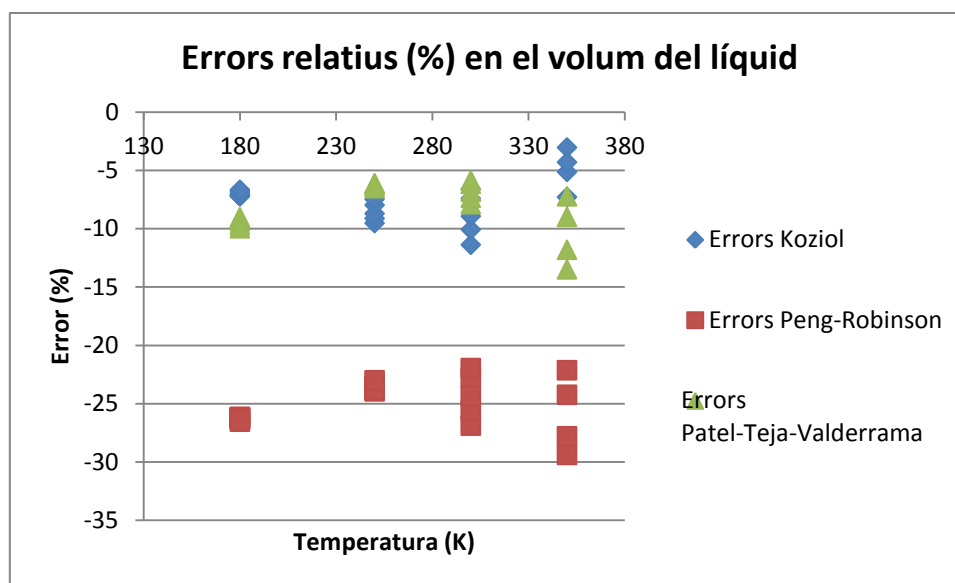
Gràfica 9.16. Errors predictius del volum generals per totes les equacions d'estat per el R-134a a $T_0 = 232K$

En aquest estudi realitzat per el R-134a s'aprecia que tot i ser un altre tipus de substància l'equació d'estat es comporta igual de bé com si d'un altre substància es tractes. Koziol segueix treien la millor predicció en el volum del líquid mentre que dins dels resultats de predicció bons pel vapor són els més dolents de les 3 equacions d'estat en qüestió. Pel que fa a la fase crítica trobem un bon comportament. En la gràfica 9.15 es veuen reflectits els errors al llarg de totes les pressions i temperatures, així en el primer tram domina Koziol gràcies el volum del líquid, mentre que a mesura que va pujant la temperatura els errors de predicció del vapor la fan agafar més error fins que arribem a la fase supercrítica que es prou bona i millora el còmput global.

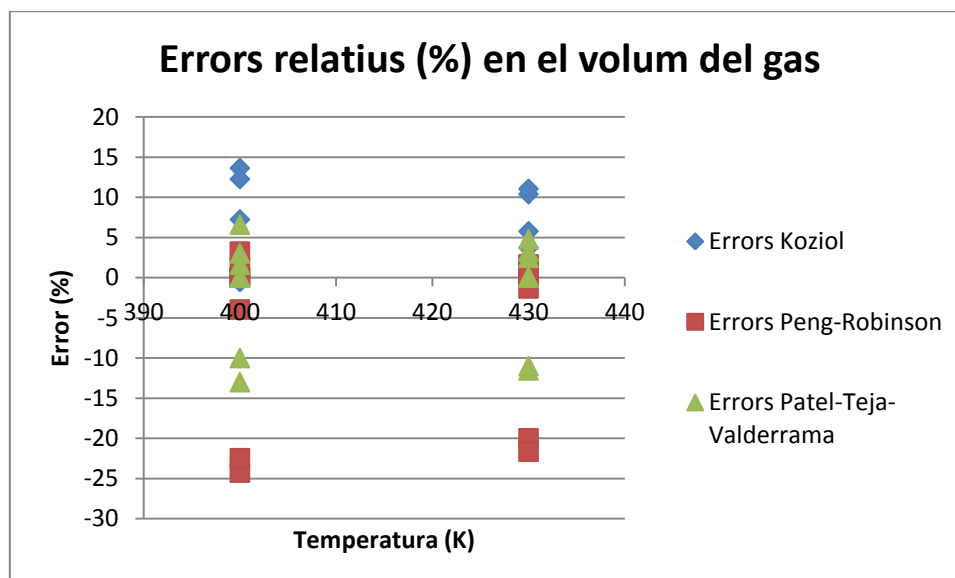
9.3.2. Fluid refrigerant R-32



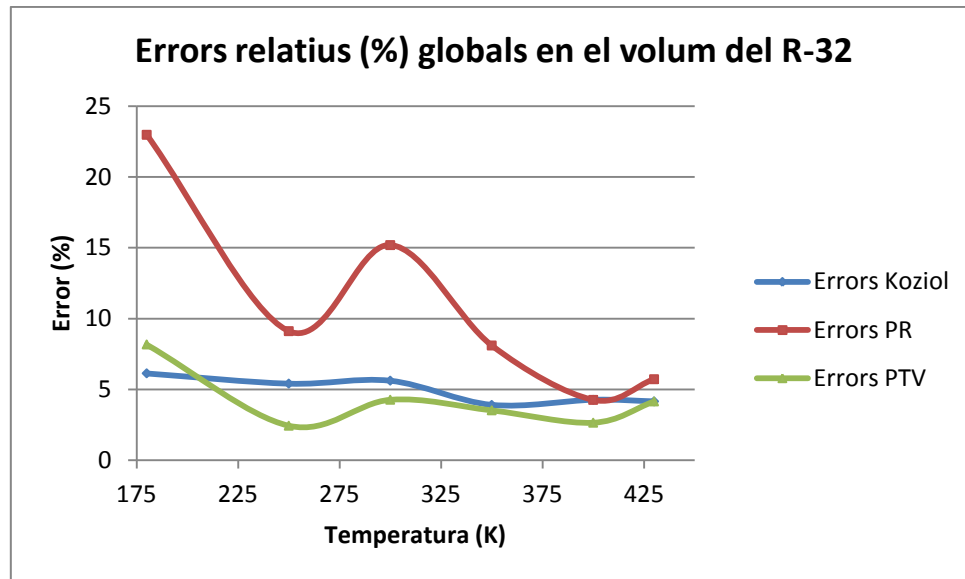
Gràfica 9.17. Dispersió d'errors relatius en la predicció del volum del vapor. R-32 a $T_0 = 240K$.



Gràfica 9.18. Dispersió d'errors relatius en la predicció del volum del líquid. R-32 a T₀ = 240K.



Gràfica 9.19. Dispersió d'errors relatius en la predicció del volum de la zona supercrítica del R-32 a T₀ = 240K.



Gràfica 9.20. *Errors relatius (%) del volum generals per totes les equacions d'estat pel R-32 a $T_0 = 240K$.*

En aquest estudi realitzat per el R-32 s'aprecia gairebé el mateix que en el R-143a i es que aquesta equació es comporta igual de bé amb els fluids refrigerants que amb altres substàncies. La fase líquida és la més ben predita per Koziol mentre que la vapor és la que pitjor prediu. En la fase supercrítica Koziol també dona bons resultats tant o millors que Patel-Teja-Valderrama en aquest cas concret.

En el còmput global el comportament de l'equació d'estat quíntica de Koziol dona un error gairebé constant del 5% per tot el rang de pressions i temperatures.

10.- ESTUDI DE LA PREDICCIÓ DE L'ENTALPIA I L'ENTROPIA DEL VAPOR I DEL LÍQUID SATURATS I L'ENTALPIA DE VAPORITZACIÓ

10. ESTUDI DE LA PREDICCIÓ DE L' ENTALPIA I L'ENTROPIA DEL VAPOR I DEL LÍQUID SATURATS I L'ENTALPIA DE VAPORITZACIÓ.

En aquest desè capítol del projecte es veu com es comporten equacions cúbiques de Peng-Robinson (PT) i Patel-Teja-Valderrama (PTV) enfront la quíntica de Koziol a l'hora de predir l'entalpia i l' entropia del vapor i del líquid saturats i l'entalpia de vaporització. El criteri per agafar el estat de referència és el del punt normal d'ebullició, tot i que per al CO₂ s'ha agafat un altre estat de referència (el de l'ASHRAE). En la primer cas agafem l'entalpia i l'entropia del líquid saturat igual a zero en el punt normal d'ebullició, mentre que en el segon cas agafem l'entalpia i l'entropia del líquid saturat igual a zero a una temperatura de -40°C = 233,16 K. La teoria referent al càlcul d'entalpies, entropies absolutes (i entalpies de vaporització) amb ajut d'equacions d'estat està explicat en els **Annexos 11, 12 i 13** del projecte. Per a fer tots aquests càlculs s'ha elaborat un full de càlcul MS-Excel específic per a cada equació d'estat considerada.

10.1. Establiment dels estats de referència per les substàncies estudiades

Estat de referència per l'aigua (criteri del punt normal d'ebullició 373,1243K i 1,01325bars)

	Temperatura (K)	Pressió (bars)	Entalpia del vapor (kJ/kmol)	Entropia del vapor (kJ/kmol·K)	Entalpia Vaporització (kJ/kmol)
NIST	373,1243	1,01325	40651,0	108,45	40651
Koziol	373,1243	1,01325	41504,92	111,1646	41504,92
PTV	373,1243	1,01325	42478,146	112,5755	42478,146
PR	373,1243	1,01325	42066,835	112,3182	42066,835

Taula 10.1. Comparació d'entalpies, d'entropies i d'entalpies de vaporització per l'aigua

Estat de referència pel diòxid de carboni (criteri ASHRAE i 1,01325bars)

	Temperatura (K)	Pressió (bars)	Entalpia (kJ/kmol)	Entropia (kJ/kmol°K)	Entalpia Vaporització (kJ/kmol)
NIST	233,16	10,049	19159,0	60,153	19159,0
Koziol	233,16	10,049	14150,059	60,6938	14150,059
PTV	233,16	10,049	14155,999	60,7401	14155,999
PR	233,16	10,049	14249,994	61,0544	14249,994

Taula 10.2. Comparació d'entalpies, d'entropies i d'entalpies de vaporització pel CO₂.

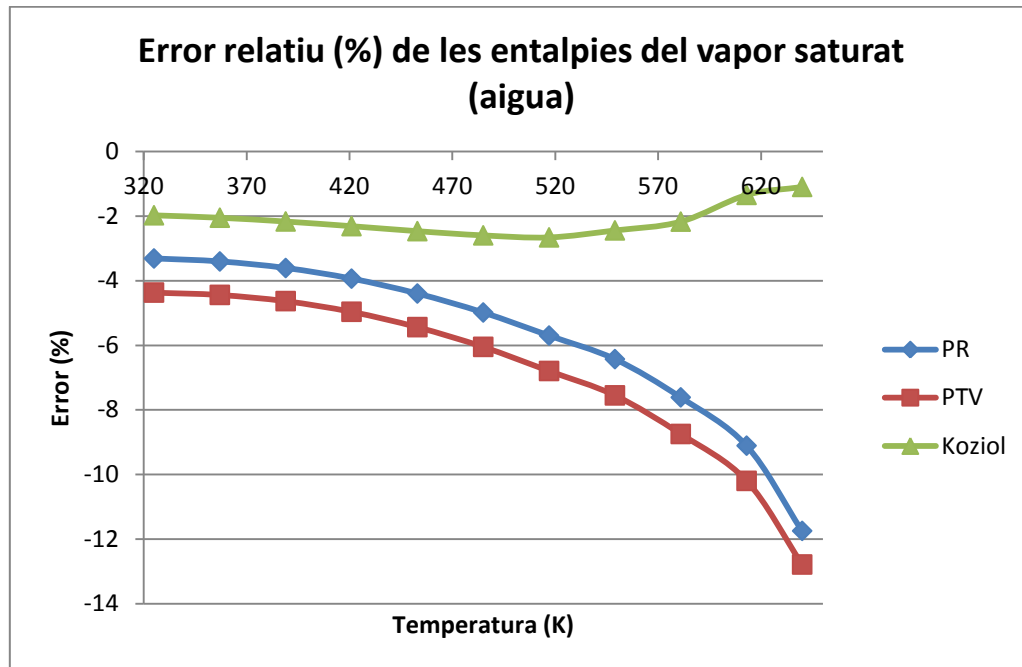
Estat de referència pel R-134a (criteri del punt normal d'ebullició 373,1243K i 1,01325bars)

	Temperatura (K)	Pressió (bars)	Entalpia (kJ/kmol)	Entropia (kJ/kmol°K)	Entalpia Vaporització (kJ/kmol)
NIST	247,08	1,01325	22138,0	89,598	22138,0
Koziol	247,08	1,01325	21996,198	89,0191	21996,198
PTV	247,08	1,01325	22169,208	89,6989	22169,208
PR	247,08	1,01325	22234,036	89,986	22234,036

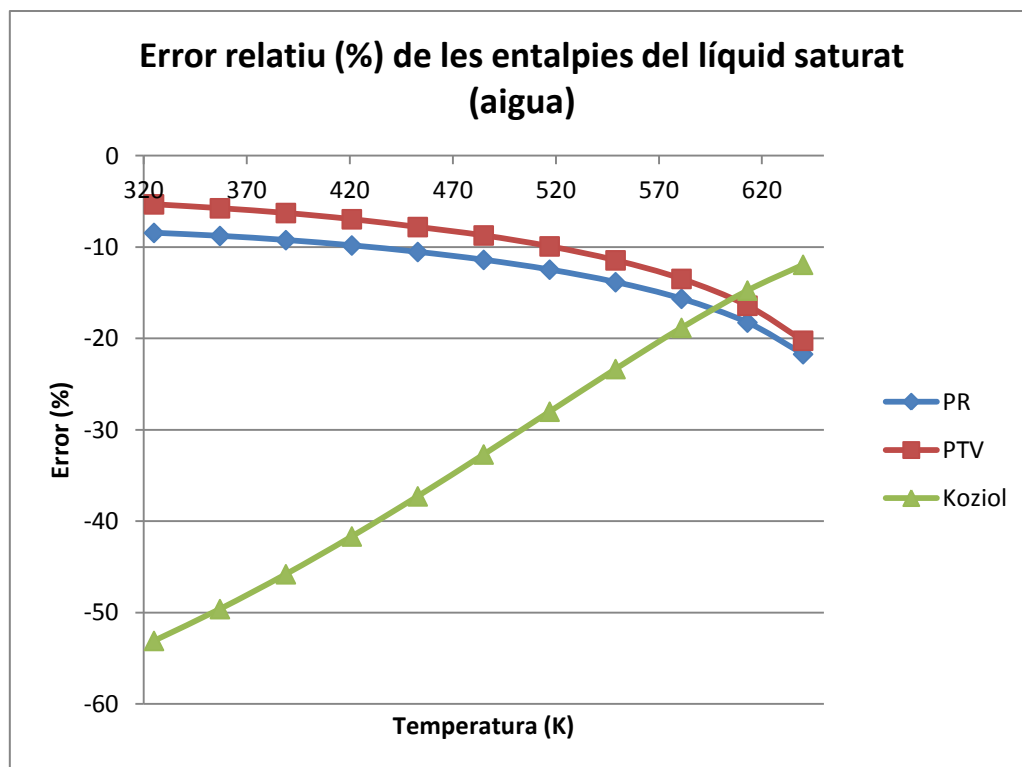
Taula 10.3. Comparació d'entalpies, d'entropies i d'entalpies de vaporització pel R-134a.

10.2. Estudi de la predicció de l'entalpia i l'entropia del vapor i del líquid saturats i l'entalpia de vaporització per a diferents substàncies i equacions d'estat.

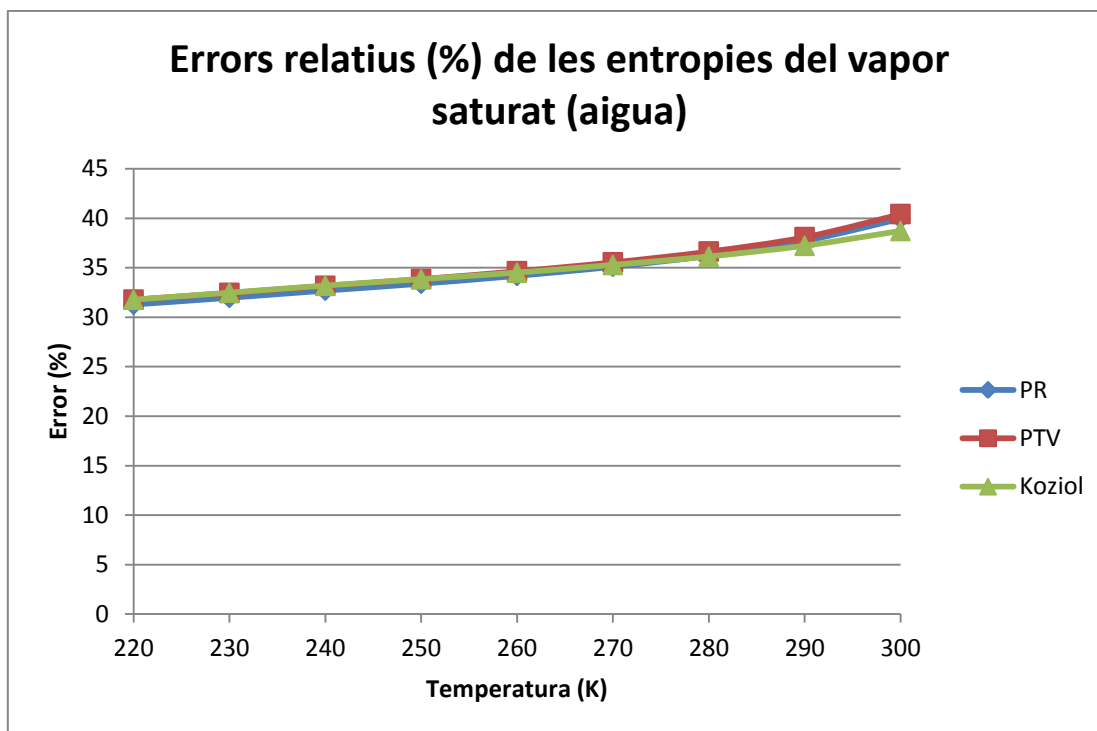
Com s'ha comentat abans, s'estudia l'aigua, el CO₂ i el refrigerant R-134a. Les equacions d'estat considerades són: Peng-Robinson, Patel-Teja-Valderrama i la quíntica de Koziol.



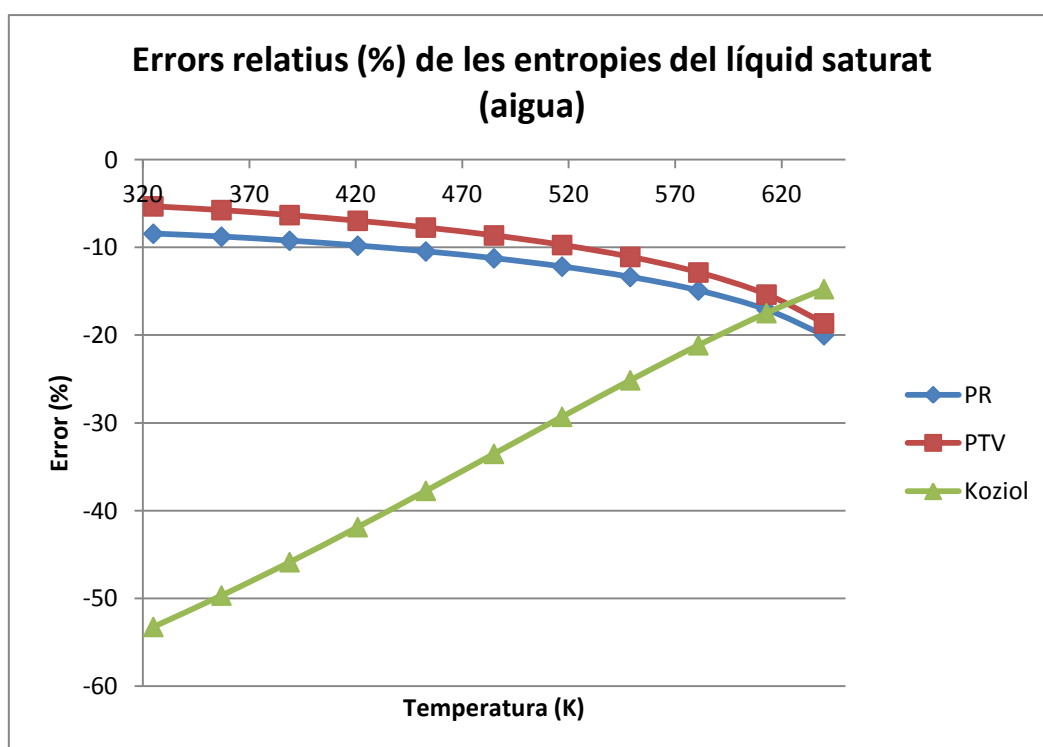
Gràfica 10.1 Errors relatius (%) de predicció de l'entalpia del vapor saturat per l'aigua a T₀ = 400K.



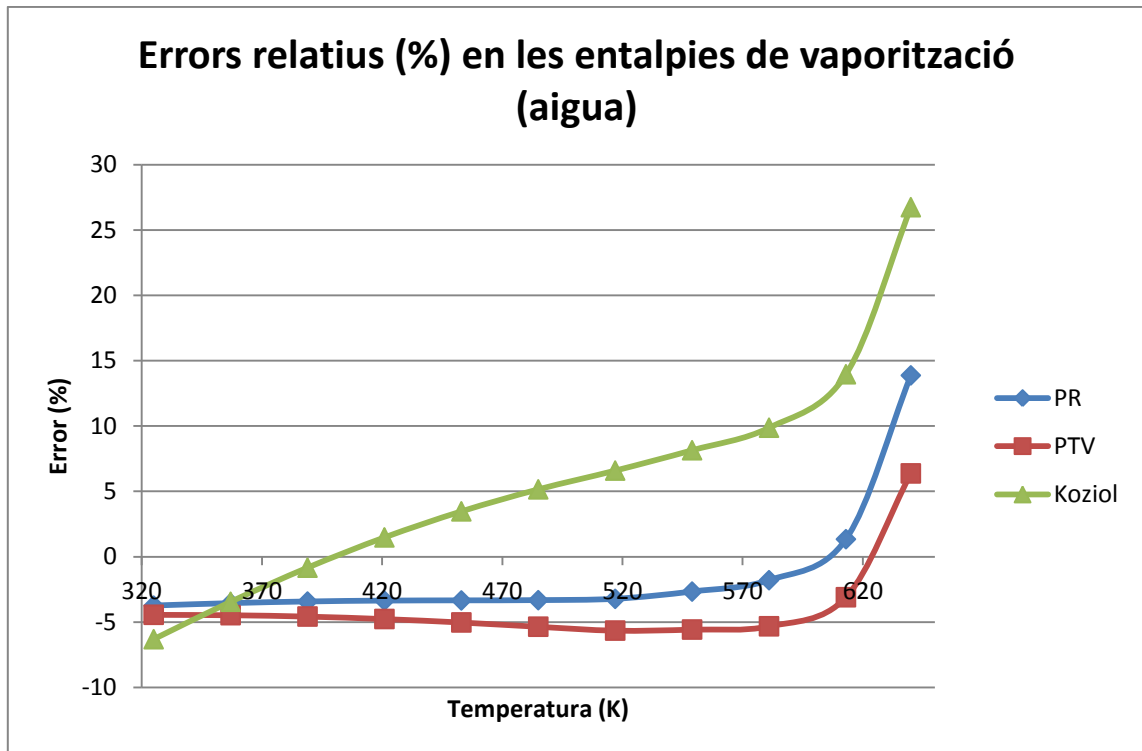
Gràfica 10.2 Errors relatius (%) de predicció de l'entalpia del líquid saturat per l'aigua a T₀ = 400K.



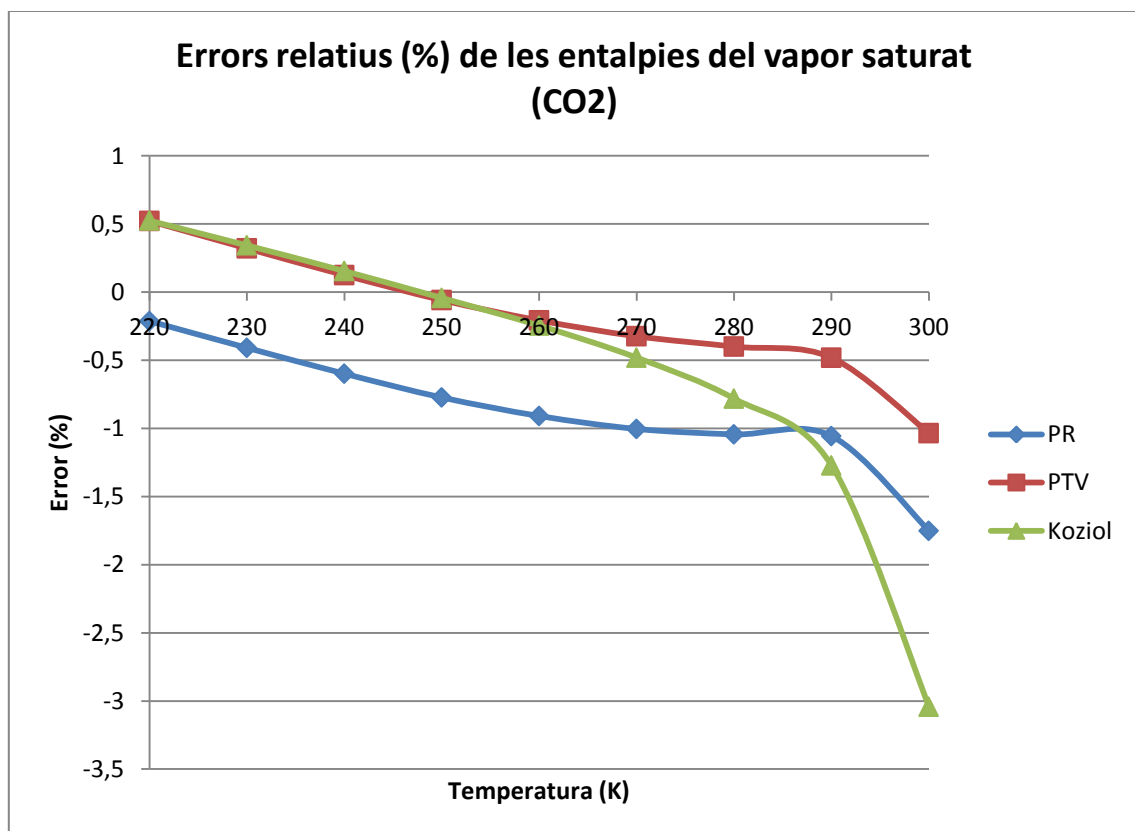
Gràfica 10.3 Errors relatius de predicció d'entropies del vapor saturat per l'aigua $T_0 = 400\text{K}$.



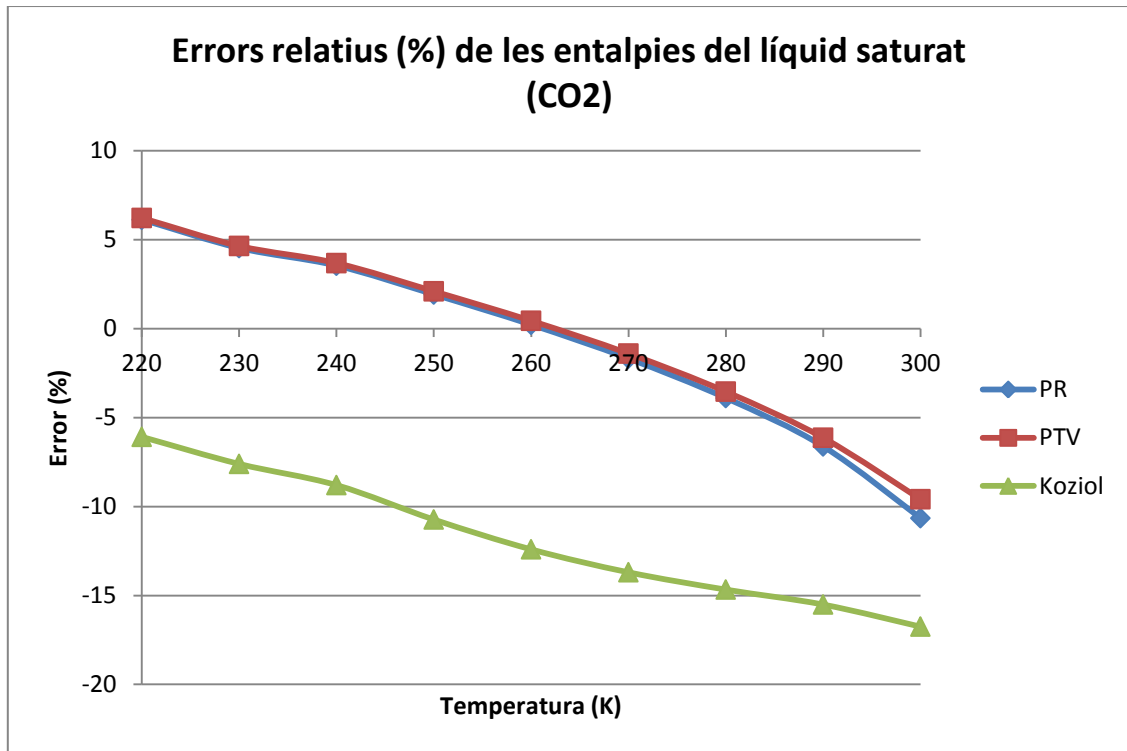
Gràfica 10.4 Errors relatius de predicció d'entropies del líquid saturat per l'aigua a $T_0 = 400\text{K}$.



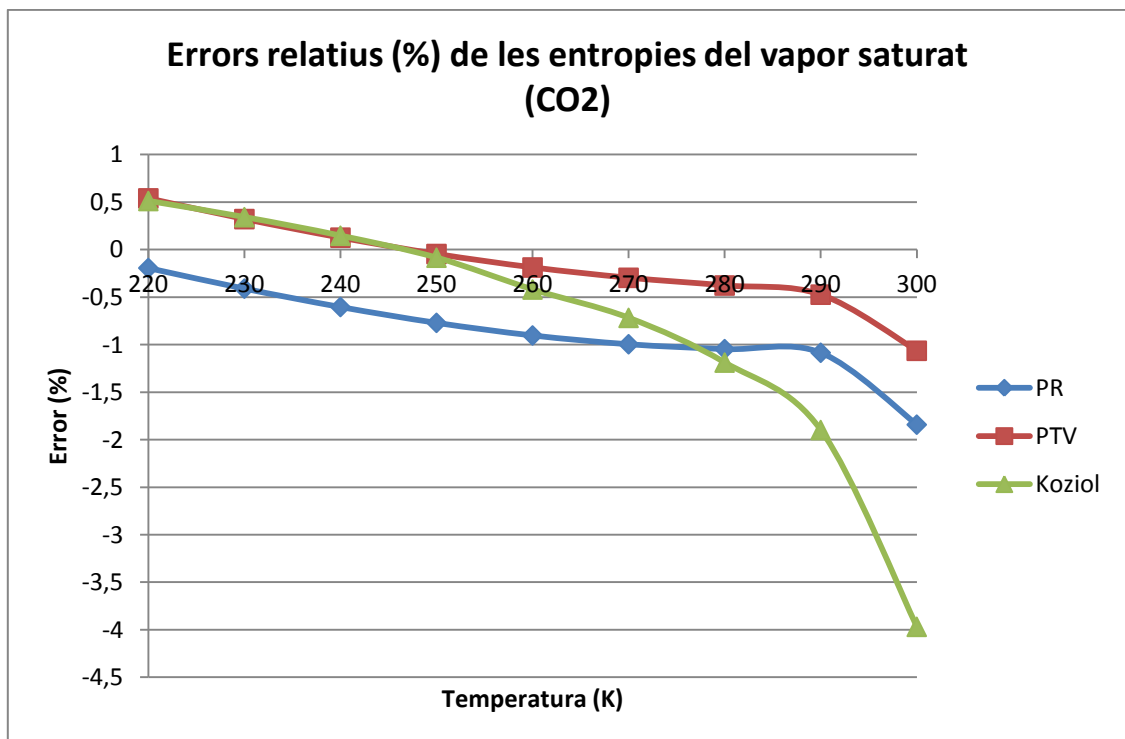
Gràfica 10.5 Errors relatius (%) de predicció d'entalpies de vaporització per l'aigua a $T_0 = 400\text{K}$.



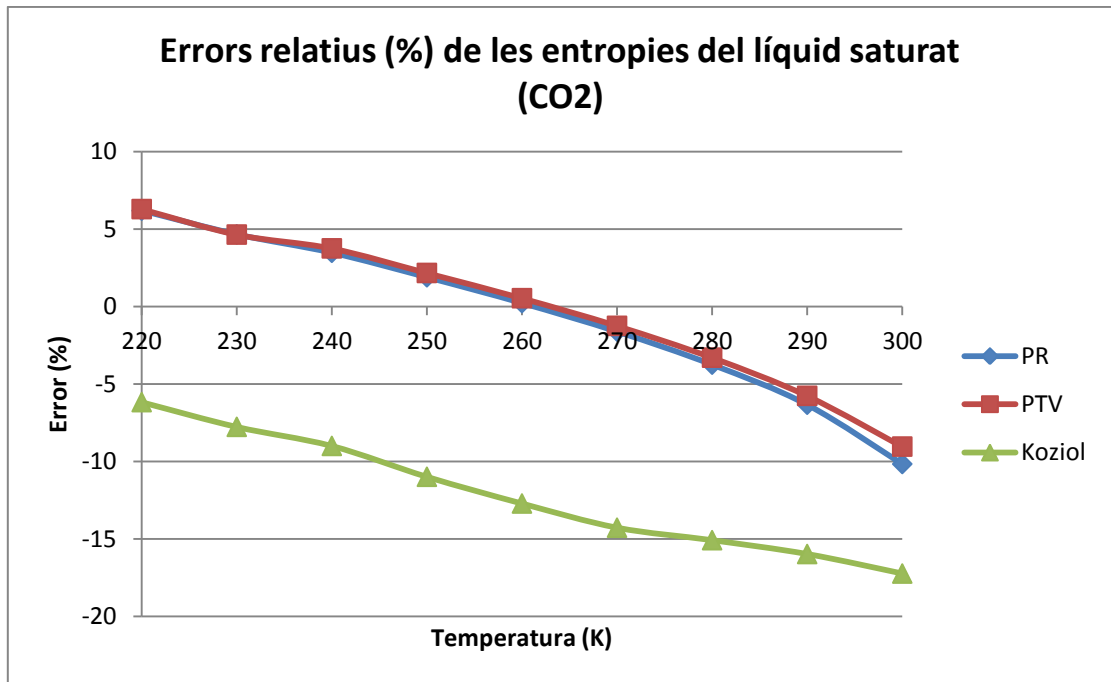
Gràfica 10.6 Errors relatius de predicció d'entalpies de vapor saturat per el CO_2 a $T_0 = 216,6\text{K}$



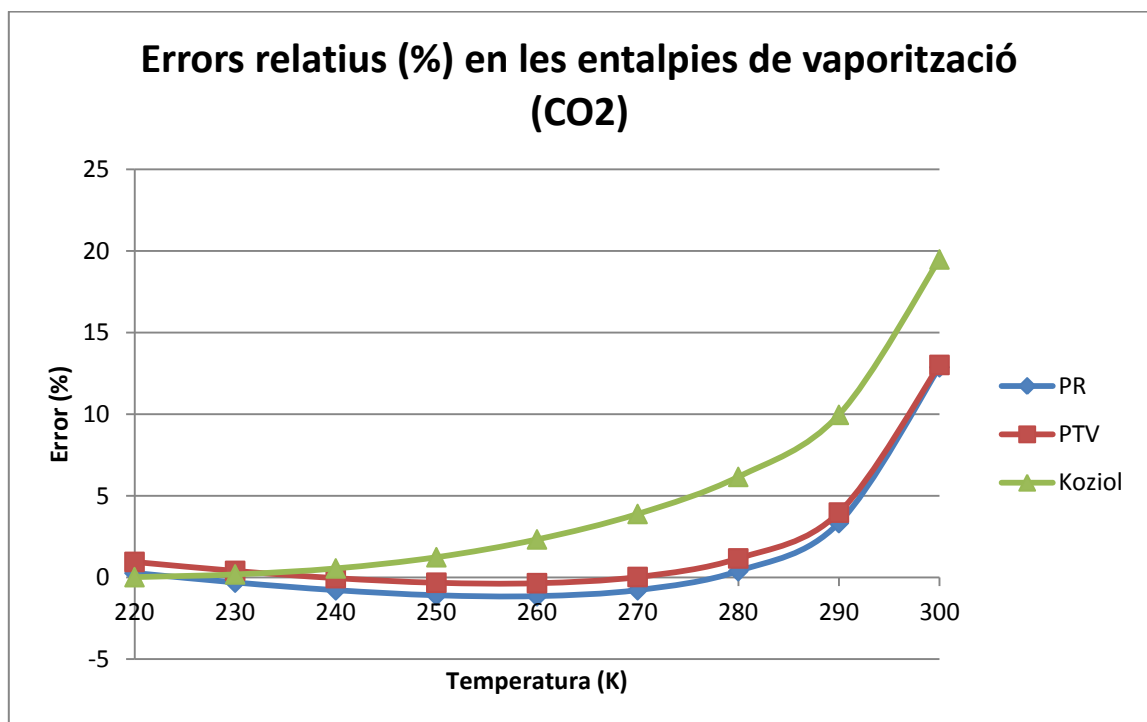
Gràfica 10.7. Errors relatius de predicció d'entalpies del líquid saturat per el CO₂ a $T_0 = 216,6K$



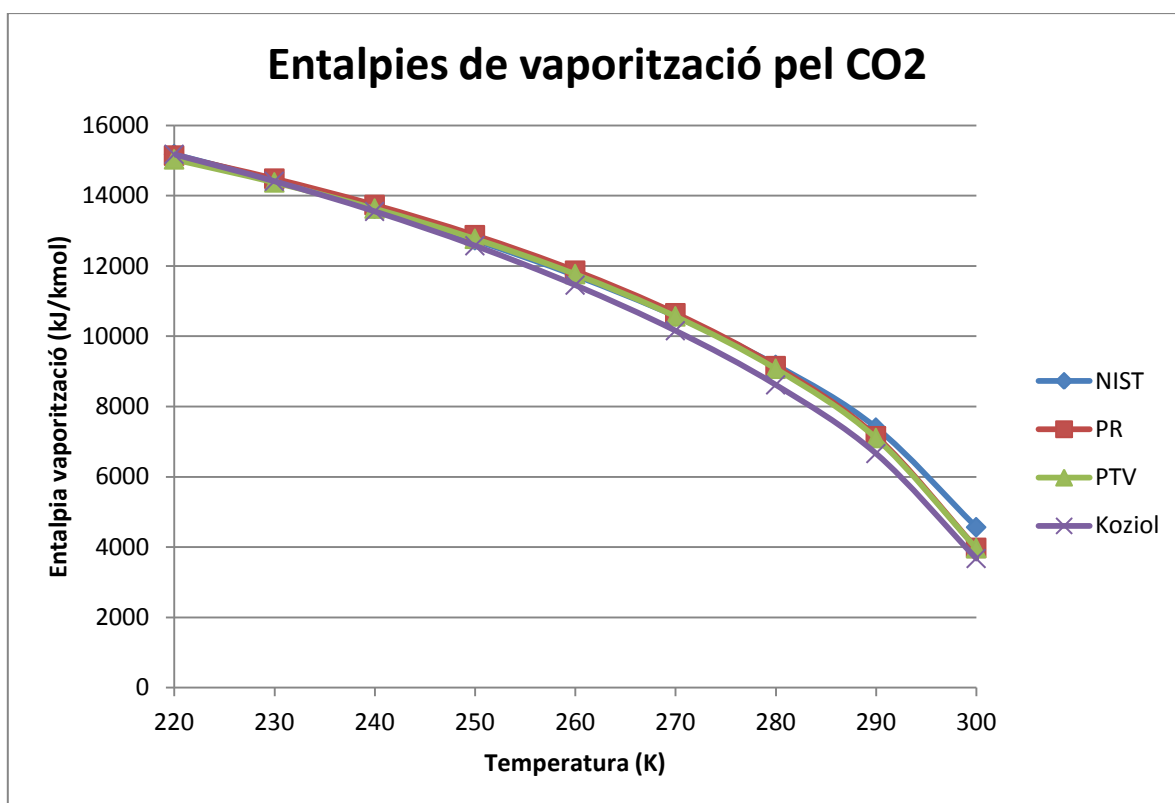
Gràfica 10.8 Errors relatius de predicció d'entropies del vapor saturat per el CO₂ per $T_0 = 216,6K$



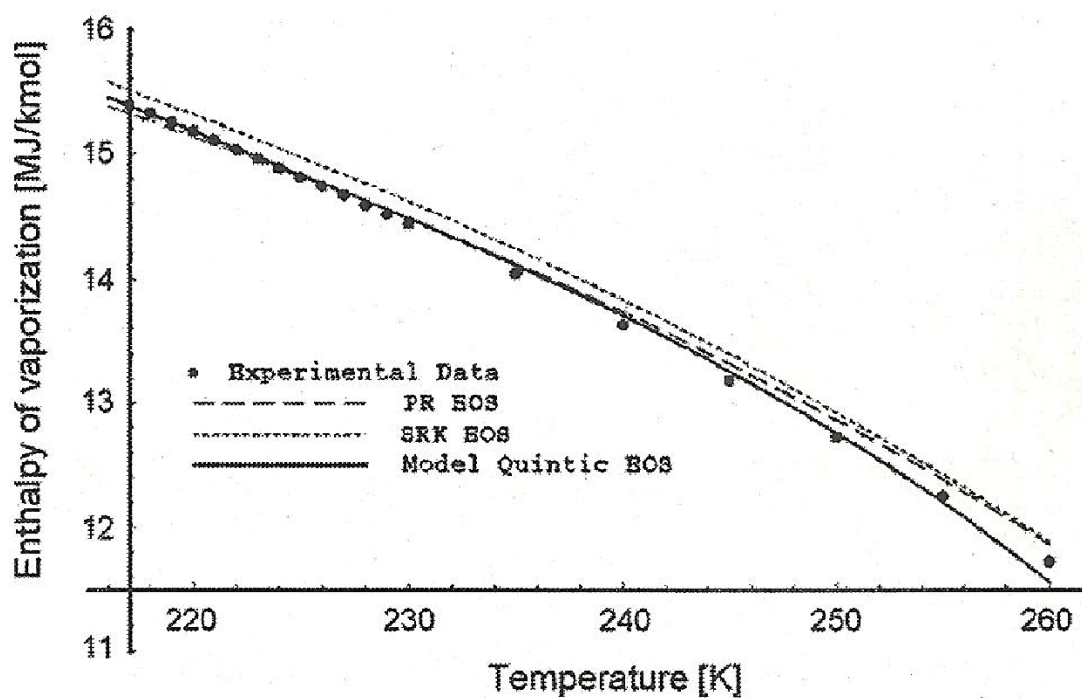
Gràfica 10.9 *Errors relatius de predicció d'entropies del líquid saturat pel CO₂ per a $T_0 = 216,6\text{K}$*



Gràfica 10.10 *Errors relatius de predicció de l'entalpia de vaporització pel CO₂ per $T_0 = 216,6\text{K}$.*



Gràfica 10.11 Entalpia de vaporització pel CO_2 predita amb diferents equacions d'estat. En Koziol $T_0 = 216,6\text{K}$.



Gràfica 10.12 Entalpia de vaporització pel CO_2 de l'article original de Koziol (2008) [7].

Entalpia vaporització							
T(K)	NIST	PR	PTV	Koziol	Error PR	Error PTV	Error Koziol
220	15178,9	15138,165	15033,907	15175,261	0,26836596	0,95522732	0,02397407
230	14436,6	14481,822	14378,164	14409,116	-0,3132455	0,40477675	0,19037724
240	13627,7	13734,664	13632,549	13551,697	-0,78490134	-0,03558194	0,55770966
250	12733,1	12872,809	12773,638	12574,86	-1,09721121	-0,31836709	1,24274529
260	11727,7	11862,419	11768,292	11454,009	-1,14872481	-0,34612072	2,3337142
270	10568,7	10651,173	10565,34	10157,248	-0,78035142	0,03179199	3,89311836
280	9182,6	9147,303	9075,202	8616,617	0,38439004	1,1695816	6,16364646
290	7398,7	7151,984	7104,397	6661,483	3,33458581	3,97776636	9,96414235
300	4564,4	3976,614	3970,031	3675,112	12,8776181	13,021843	19,4831303

Taula 10.4 Entalpies de vaporització (kJ/kmol), i errors relatius (%) pel CO₂ a T₀= 216,6K

Entalpies vapor (kJ/Kmol)							
T(K)	NIST	PR	PTV	Koziol	Error PR	Error PTV	Error Koziol
220	20390	20399,265	20334,502	20211,048	-0,04543894	0,27218244	0,8776459
235	21362	21413,676	21349,105	21203,106	-0,24190619	0,0603642	0,74381612
250	22324	22431,779	22367,564	22186,198	-0,4827943	-0,19514424	0,61728185
265	23260	23436,636	23373,355	23141,595	-0,75939811	-0,48733878	0,50904987
280	24155	24408,23	24346,263	24047,98	-1,04835438	-0,79181536	0,44305527
295	24988	25321,972	25261,901	24879,268	-1,33652953	-1,09613014	0,43513687
310	25735	26145,392	26087,925	25600,421	-1,59468428	-1,37138139	0,52294152
325	26354	26830,868	26776,879	26159,036	-1,80947105	-1,60461031	0,73978903
340	26769	27297,036	27247,935	26466,216	-1,97256528	-1,78914042	1,13109941
355	26807	27366,272	27325,675	26338,747	-2,08629089	-1,93484911	1,74675644
370	25699	26434,761	26250,749	24958,3	-2,86299467	-2,14696681	2,88221332

Taula 10.5 Entalpies del vapor, i errors relatius (%) pel R-134a a T₀= 240K

Entalpies líquid (kJ/Kmol)							
T(K)	NIST	PR	PTV	Koziol	Error PR	Error PTV	Error Koziol
220	-3472,2	-3288,112	-3262,571	-4155,325	5,30176833	6,03735384	-19,6741259
235	-1565,2	-1494,783	-1483,469	-1834,819	4,49891388	5,2217608	-17,2258497
250	383,36	368,666	365,93	440,094	3,83295075	4,54664023	-14,7991444
265	2380,2	2311,879	2295,173	2686,592	2,87038904	3,57226284	-12,8725317
280	4434,1	4347,63	4316,927	4921,82	1,95011389	2,64254302	-10,9993009
295	6557,1	6493,662	6448,792	7164,92	0,96747038	1,65176679	-9,26964664
310	8766,7	8776,103	8716,722	9440,198	-0,10725815	0,57008909	-7,68245748
325	11090	11236,79	11162,252	11783,462	-1,32362489	-0,65150586	-6,25303877
340	13577	13951,668	13860,645	14257,732	-2,7595787	-2,08915814	-5,01386168
355	16339	17093,188	16981,948	17007,201	-4,61587612	-3,9350511	-4,08960769
370	19879	21438,318	21184,947	20600,35	-7,84404648	-6,56948036	-3,62870366

Taula 10.6. Entalpies del líquid, errors relatius (%) pel R-134a a T₀= 240K

Entropia vapor (kJ/KmolK)							
T(K)	NIST	PR	PTV	Koziol	Error PR	Error PTV	Error Koziol
220	93,61	93,6076	93,3064	92,9608	0,00256383	0,32432432	0,69351565
235	91,081	91,2944	91,0185	90,4332	-0,23429694	0,06862024	0,71123505
250	89,299	89,7313	89,4752	88,7509	-0,48410397	-0,19731464	0,61378067
265	88,056	88,7122	88,4724	87,6537	-0,7452076	-0,47288089	0,45686836
280	87,188	88,0662	87,8404	86,9331	-1,0072487	-0,74826811	0,29235675
295	86,554	87,6427	87,4299	86,4138	-1,25782748	-1,01196941	0,1619798
310	86,024	87,2965	87,0962	85,9277	-1,47923835	-1,24639635	0,1119455
325	85,442	86,8631	86,6761	85,2872	-1,66323354	-1,44437162	0,18117553
340	84,585	86,1094	85,9383	84,232	-1,80221079	-1,59992907	0,41733168
355	82,983	84,5714	84,4251	82,2806	-1,91412699	-1,73782582	0,84643843
370	78,644	80,7213	80,1696	77,2993	-2,64139667	-1,93988098	1,70985708

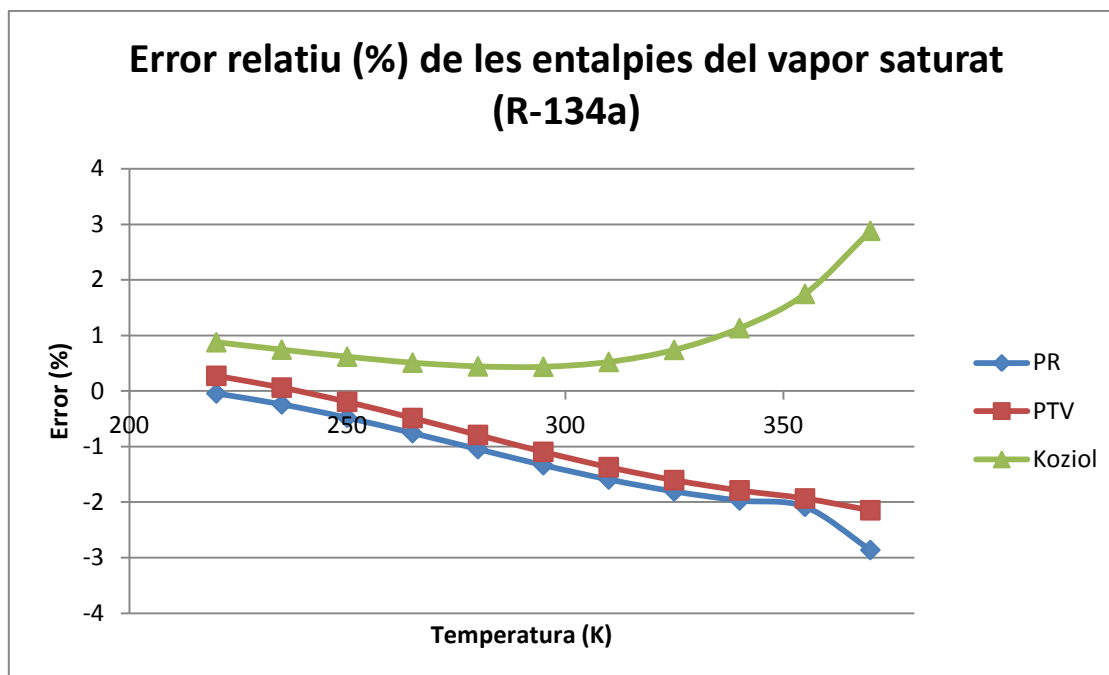
Taula 10.7 Entropia del vapor, i errors relatius (%) pel R-134a a T0= 240K

Entropia líquid (kJ/Kmol)							
T(K)	NIST	PR	PTV	Koziol	Error PR	Error PTV	Error Koziol
220	-14,855	-14,062	-13,953	-17,7955	5,33826994	6,07202962	-19,7946819
235	-6,4808	-6,1881	-6,1414	-7,6005	4,51641773	5,23700778	-17,277188
250	1,5382	1,479	1,4682	1,7665	3,84865427	4,55077363	-14,8420231
265	9,2648	8,9963	8,9321	10,4646	2,8980658	3,59101114	-12,9500907
280	16,758	16,4214	16,3071	18,6254	2,00859291	2,69065521	-11,1433345
295	24,076	23,8181	23,6566	26,3651	1,07119123	1,74198372	-9,50780861
310	31,288	31,2666	31,06	33,7979	0,06839683	0,72871388	-8,02192534
325	38,479	38,8814	38,6311	41,0547	-1,04576522	-0,39528054	-6,69378102
340	45,785	46,8584	46,564	48,3247	-2,34443595	-1,7014306	-5,54701321
355	53,498	55,6331	55,2879	55,9941	-3,99099032	-3,34573255	-4,6657819
370	62,915	67,2112	66,4816	65,5262	-6,82857824	-5,66891838	-4,1503616

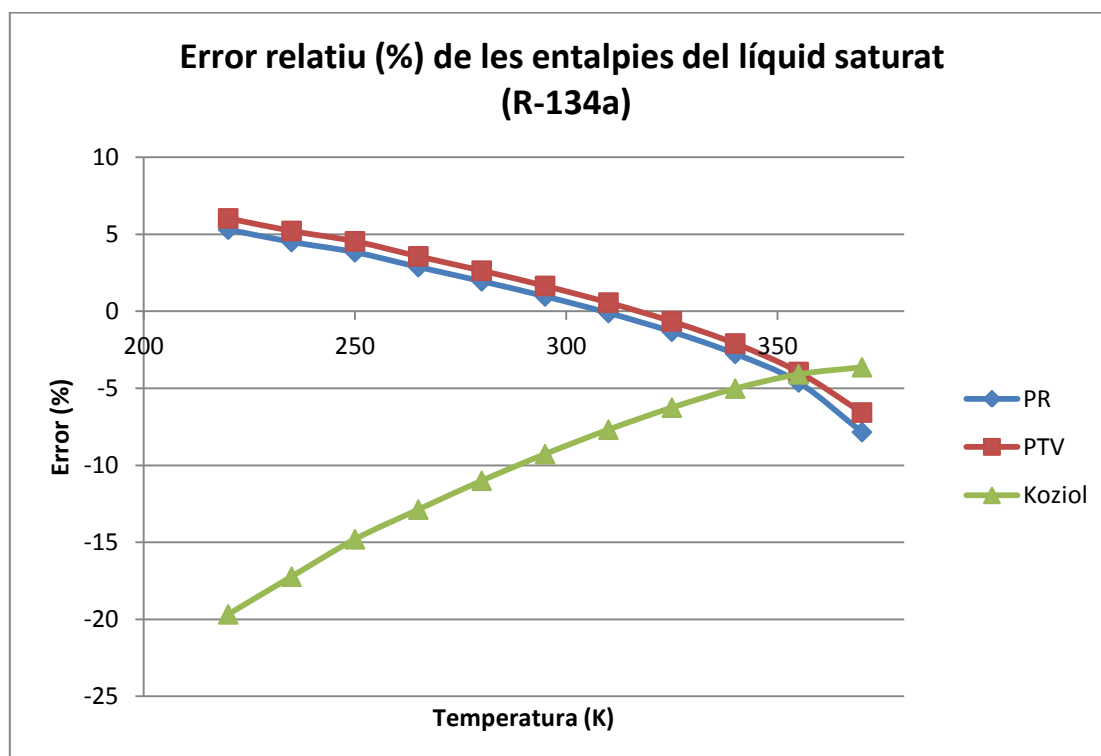
Taula 10.8. Entropia del líquid, i errors relatius (%) pel R-134a a T0= 240K

Entalpia vaporització							
T(K)	NIST	PR	PTV	Koziol	Error PR	Error PTV	Error Koziol
220	23862,2	23687,377	23597,073	24366,373	0,73263572	1,11107526	-2,11285213
235	22927,2	22908,459	22832,574	23037,925	0,08174134	0,41272375	-0,48294166
250	21940,64	22063,113	22001,634	21746,104	-0,55820158	-0,27799554	0,88664688
265	20879,8	21124,757	21078,182	20455,003	-1,17317695	-0,95011446	2,03448788
280	19720,9	20060,6	20029,336	19126,16	-1,72253802	-1,5640057	3,01578528
295	18430,9	18828,31	18813,109	17714,348	-2,15621592	-2,07374029	3,88777542
310	16968,3	17369,289	17371,203	16160,223	-2,36316543	-2,37444529	4,76227436
325	15264	15594,078	15614,627	14375,574	-2,16246069	-2,29708464	5,82040094
340	13192	13345,368	13387,29	12208,484	-1,16258338	-1,48036689	7,45539721
355	10468	10273,084	10343,727	9331,546	1,86201758	1,18717042	10,8564578
370	5820	4996,443	5065,802	4357,95	14,1504639	12,9587285	25,121134

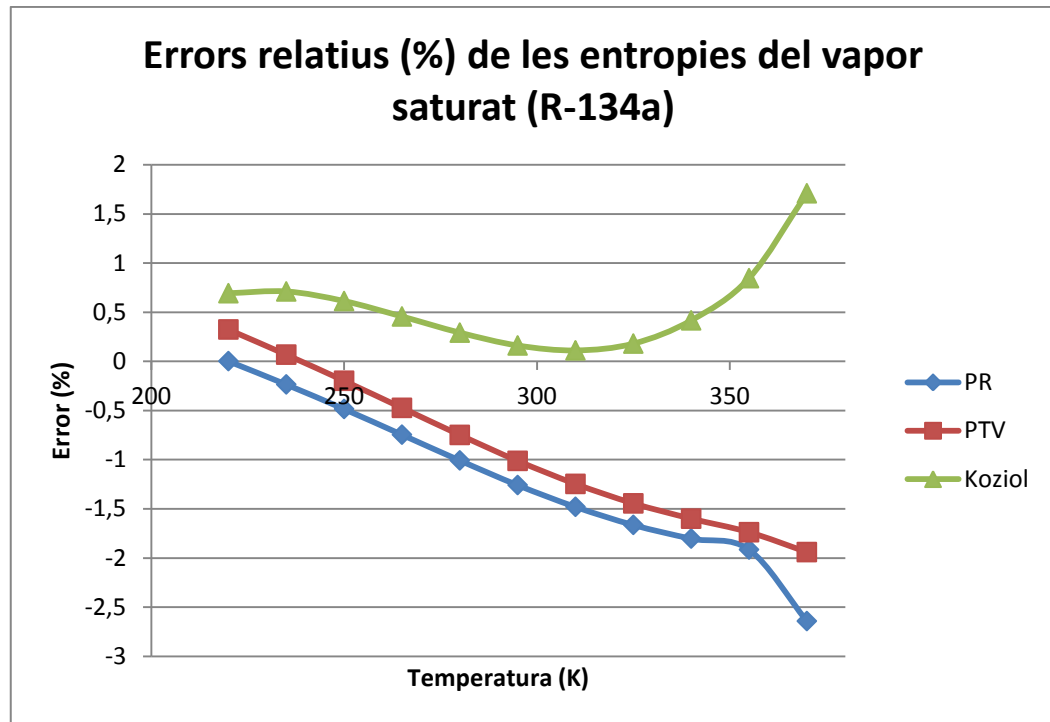
Taula 10.9 Entalpies de vaporització (kJ/kmol), i errors relatius (%) pel R-134a a T0= 240K



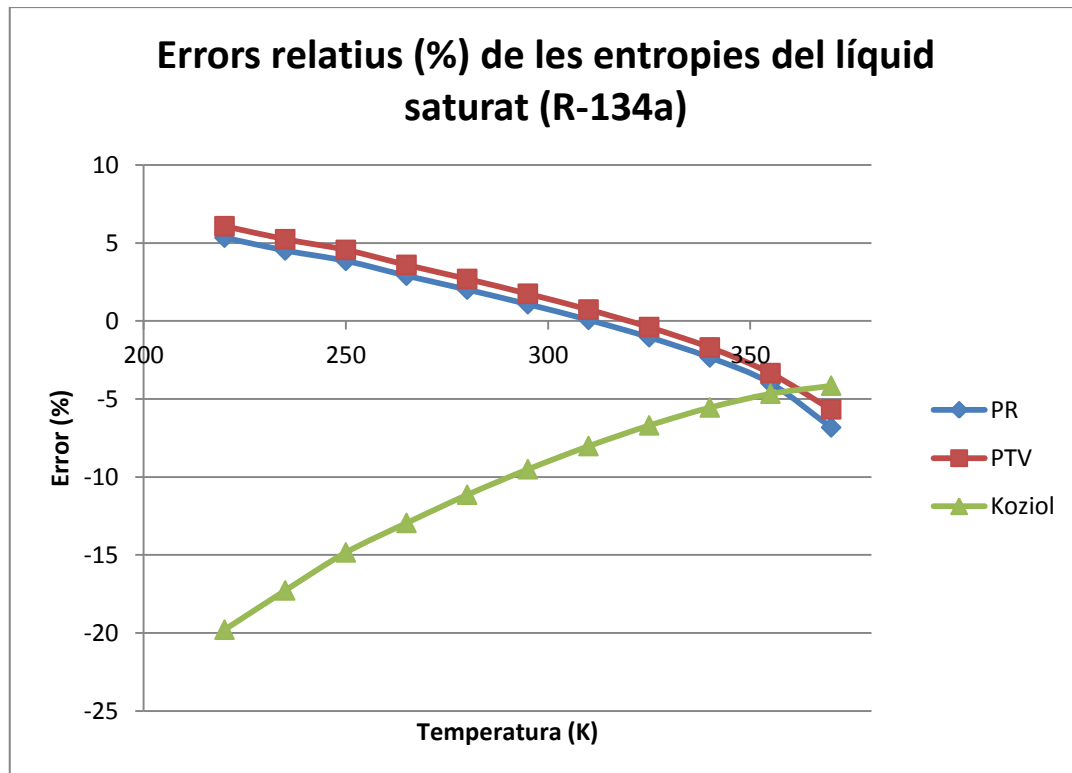
Gràfica 10.13 Errors relatius (%) de predicció d'entalpies de vapor saturat pel R-134a per una $T_0 = 240\text{K}$.



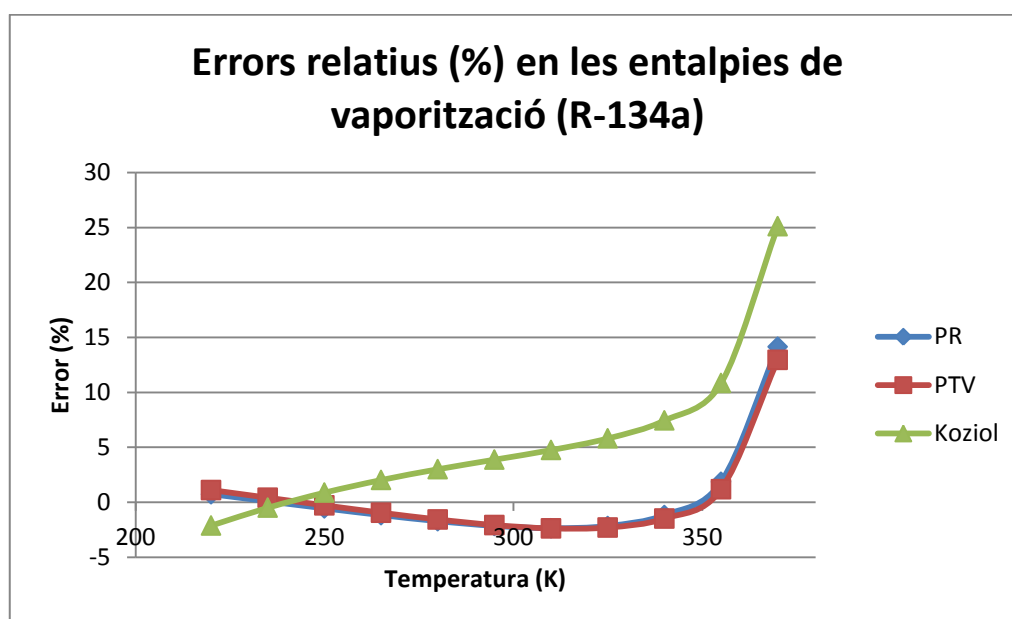
Gràfica 10.14 Errors relatius (%) de predicció d'entalpies del líquid saturat pel R-134a per una $T_0 = 240\text{K}$



Gràfica 10.15 *Errors relatius (%) de predicció d'entropies del vapor saturat pel R-134a per a una $T_0 = 240K$*



Gràfica 10.16 *Errors relatius (%) de predicció d'entropies del líquid saturat pel R-134a per a una $T_0 = 240K$.*



Gràfica 10.17 Errors relatius (%) de predicció de l'entalpia de vaporització pel R-134a per $T_0 = 240\text{K}$.

Després d'observar el comportament de les equacions d'estat en la predicció d'entalpies, entropies i entalpies de vaporització, es sorprenent que l'equació de Koziol predigui millor l'entalpia del vapor que l'entalpia del líquid, havent vist abans que el comportament en la predicció del volum del vapor saturat era pitjor que la del líquid saturat. També veiem que la equació d'estat de Koziol prediu millor l'entalpia de vaporització que les altres però en la resta de propietats no és així cosa que ens ha estranyat força.

Les gràfiques 10.11 i 10.12 representen l'entalpia de vaporització, la primera generada per els nostres excels i la segona es troba en l'article original. El gràfic facilitat per Koziol mostra un comportament predictiu de la quíntica molt ajustat, inclús millor que les cúbiques, mentre que nosaltres no reproduïm el mateix resultat cosa que ens sorprèn força. En la nostra taula observem un comportament prou bo però que a mesura que es va pujant la temperatura es va deteriorant mentre que les cúbiques prediuen millor aquesta propietat termodinàmica.

11.- ASPECTES MEDIOAMBIENTALS DELS FLUIDS REFRIGERANTS

11. ASPECTES MEDIOAMBIENTALS DELS FLUIDS REFRIGERANTS.

- En aquest apartat consultarem en el nou *RISF 2011*: “*Reglament de Seguretat per Instal·lacions Frigorífiques i les seves Instruccions Tècniques Complementàries*”, *Reial Decret 138/2011 (BOE. 8 Març 2011)* per tal justificar que tots els fluids estudiats en aquest treball compleixen les normatives mediambientals vigents.

Classificació dels refrigerants

1. Generalitats

Els refrigerants es classifiquen en grups d'acord amb els seus efectes amb la salut i la seguretat

2. Denominació dels refrigerants

Els refrigerants es denominaran o expressaran per la seva fórmula o per la seva denominació química o, si procedeix, per la seva denominació simbòlica alfanumèrica, no sent suficient, en cap cas, el seu nom comercial.

3. Nomenclatura Simbòlica Alfanumèrica

Els refrigerants podran expressar-se, enlloc de fer-ho per la seva fórmula o per la seva denominació química, mitjançant la seva denominació simbòlica alfanumèrica adoptada internacionalment i que sigui detallada següentment.

La denominació simbòlica de un refrigerant s'establirà a partir de la seva fórmula química, consistint en una expressió alfanumèrica en la que:

- a) El primer caràcter començant per l'esquerra és una R de refrigerant.
- b) Exemple: R-134a.
- c) La primera xifra de la dreta, en els compostos que no tinguin brom en la seva composició, indicarà el nombre d'àtoms de fluor en la seva molècula.
- d) A la esquerra de l'anterior s'indicarà, amb un altre xifra, el nombre d'àtoms d'hidrogen de la seva molècula menys un.
- e) A l'esquerra de l'anterior s'indicarà, amb un altre xifra, el nombre d'àtoms de carboni de la seva molècula menys un. Quan no en tingui no s'indicarà.
- f) La resta d'enllaços es completaran amb àtoms de clor.
- g) Si la molècula conté àtoms de brom es procedirà de la forma indicarà fins aquí, afegint després a la dreta una B majúscula, seguida del nombre de dits àtoms.
- h) Els derivats cíclics s'expressaran segons la regla general, encapçalats per una C majúscula a l'esquerra del nombre del refrigerant.
- i) En els compostos isòmers, el més simètric (en masses atòmiques) s'indicarà sense cap lletra a continuació dels nombres. En augmentar la asimetria es posaran les lletres a, b, c, etc.
- j) Els compostos no saturats seguiran les regles anteriors, fent el nombre 1 com quarta xifra, comptada desde la dreta.
- k) Les mesclades determinades de refrigerants s'expressen mitjançant la denominació dels seus components, intercalant, entre parèntesis, el percentatge en pes de cada un i enumerant-los en ordre creixent de la seva temperatura d'ebullició a la pressió de 1.013bars (absoluts). També podran designar-se com un nombre de la sèrie 500 completament arbitrari.

Les mescles azeotròpiques de refrigerants s'expressen mitjançant la denominació dels seus components, intercalant, entre parèntesis, el percentatge en pes de cada un i enumerant-los en ordre creixent de la seva temperatura d'ebullició a la pressió de 1.013bars (absoluts). També podran designar-se com un nombre de la sèrie 400 completament arbitrari. Quan dos o més mescles azeotròpiques estan compostes per els mateixos components però amb diferents proporcions, s'utilitzaran les lletres A, B, C, etc, per distingir-les entre elles.

Els nombres d'identificació dels refrigerants dels compostos inorgànics s'obtindran afegint a 700 els pesos moleculars dels components.

Quan dos o més refrigerants inorgànics tinguin el mateix pes molecular s'utilitzen les lletres A, B, C, etc per distingir-los entre ells.

4. Grups de Classificació segons el grau de seguretat (inflamabilitat i toxicitat)

a) Classificació segons inflamabilitat:

Grup 1: Refrigerants no inflamables en estat vapor a qualsevol concentració en l'aire.

Grup 2: Refrigerants amb el límit inferior d'inflamabilitat , quan formes una mescla amb l'aire, és igual o superior al 3,5% en volum.

Grup 3: Refrigerants amb el límit inferior d'inflamabilitat, quan formen mescla amb l'aire, inferior al 3,5% en volum.

b) Classificació segons toxicitat:

Grup A: Refrigerants que tenen una concentració mitja en el temps que no produeix efectes adversos a la majoria dels treballadors que puguin estar exposats als refrigerants durant una jornada laboral de 8 hores diàries i 40 setmanals, i el seu valor es igual o superior a la concentració mitja de 400ml/m^3 [400ppm].

Grup B: Refrigerants amb una concentració mitja en el temps no te efectes adversos per la majoria dels treballadors que poden estar exposats al refrigerant durant una jornada laboral de 8 hores diàries i 40 hores setmanals, i el seu valor es inferior a una concentració mitja de 400ml/m^3 [400 ppm].

c) Grups de seguretat

	Baixa toxicitat	Alta toxicitat
Altament inflamable	A3	B3
Lleugerament inflamable	A2	B2
No inflamable	A1	B1

Taula 11.1. Taula de grups seguretat de seguretat dels refrigerants extreta del reglament de seguretat en instal·lacions frigorífiques.

Grup L1, Alta seguretat = A1

Grup L2, Mitja seguretat = A2, B1, B2;

Grup L3, Baixa seguretat= A3, B3;

Quan hi hagin dubtes en classificar un refrigerant s'haurà de ficar en el grup més exigent.

d) Existeixen refrigerants que poden presentar canvis en la seva composició degut al fraccionament. Així doncs aquests refrigerants hauran d'estar classificats de dos maneres, una per la composició normal i un altre per la composició fraccionada.

Després de veure una mica com es regula la seguretat dels refrigerant anem a veure alguns dels refrigerants estudiats en aquest projecte:

Denominació	Nom químic	Fórmula	Grup seguretat
R-23	Trifluorometà	CHF_3	A1
R-125	Pentafluoroetà	$\text{F}_5\text{C}_2\text{H}$	A1
R-134a	Tetrafluoroetà	$\text{F}_4\text{C}_2\text{H}_2$	A1
R-125	Pentafluoretà	$\text{F}_5\text{C}_2\text{H}$	A1
R-32	Difluorometà	F_2CH_2	A2
R-152a	Difluoroetà	$\text{F}_2\text{C}_2\text{H}_4$	A2

Taula 11.2. taula de grups seguretat de seguretat dels refrigerants extreta del reglament de seguretat en instal·lacions frigorífiques.

12.- CONCLUSIONS I TREBALL FUTUR

12. CONCLUSIONS I TREBALL FUTUR.

Després d'haver realitzat l'estudi recollit en aquesta memòria del projecte fi de carrera, podem afirmar que s'han assolit les següents metes:

- S'ha cercat la informació necessària pels fluids estudiats en el projecte per tal de poder fer l'estudi amb les diferents equacions d'estat (Peng-Robinson, Patel-Teja, Patel-Teja-Valderrama i la quàntica de Koziol). Tota la informació ha estat extreta del llibre d'internet de química NIST [22], o dels llibres esmentats en la bibliografia, sobretot del llibre Reid-Prausnitz-Poling [3].
- S'ha estudiat les equacions d'estat cúbiques de Peng-Robinson (1976), Patel-Teja (1982), Patel-Teja-Valderrama (1990) per tal de poder generar fulls de càlcul MS-Excel. Comentar que el MS-Excel de Peng-Robinson ha estat tret del llibre Elliot-Lira (1999), referència bibliogràfica [1]. Aquest MS-Excel portava l'obtenció dels factors de compressibilitat (i els volums específics) i la pressió de saturació. Pel càlcul de les entalpies i entropies de la fase vapor (o gas) i la fase líquida s'ha fet un nou MS-Excel per aquesta equació d'estat. Les equacions de Patel-Teja i Patel-Teja-Valderrama s'han programat en base als fulls MS-Excel de Peng-Robinson. Gràcies aquests fulls de càlcul s'han pogut anar generant propietats termodinàmiques de les diferents equacions d'estat.
- S'ha estudiat l'equació d'estat quàntica de Koziol per poder elaborar un MS-Excel per tal de poder predir les propietats termodinàmiques de substàncies [factor de compressibilitat, volum específic, entalpies i entropies de les fases vapor (o gas) i la fase líquida]. Comentar que aquests fulls de càlcul s'han elaborat partint desde zero. També s'ha establert un nou mètode, per trobar directament les arrels del líquid i del vapor (o del gas), el qual és força més simple i eficient respecte al mètode establert per Pino-Forero-Velásquez [10] basat en el càlcul de totes les arrels de l'equació quàntica de Koziol. En el mètode proposat, un cop trobades les arrels del líquid, vapor (o gas) es comprova que tinguin significat físic mitjançant el criteri d'estabilitat, Equacions [3.47] ó [5.18].
- S'ha elaborat un full de càlcul MS-Excel per a predir les propietats termodinàmiques dels fluids estudiats (aigua, metà, n-pentà i metanol) amb l'equació de Koziol i poder comparar-les amb les dades que s'han obtingut de les altres equacions d'estat. Primerament es realitza l'estudi de la predicció de les propietats de saturació.

En aquest estudi realitzat sobre la corba de saturació distingim tres prediccions: Pressió de saturació, volum del vapor saturat i volum del líquid saturat. Després d'observar el comportament de les equacions d'estat sobre diferents fluids podem triar l'equació més convenient en cada cas. Així per tal de predir la pressió de saturació generalment ens decantarem per les equacions cúbiques de Patel-Teja o de Peng-Robinson. Pel que fa al volum del vapor saturat, la millor elecció segueix sent les cúbiques de Peng-Robinson i Patel-Teja mentre que per la predicció del volum del líquid saturat l'equació que obté unes prediccions més fidels és la quàntica de Koziol.

- Després d'observar el comportament en la zona de saturació, s'amplien els intervals de pressió i de temperatura per tal d'observar el comportament de totes les equacions d'estat en la predicció de propietats termodinàmiques en les tres fases possibles (fase líquida, fase vapor i fase gas on $T > T_c$).

Així novament ens decantarem per una o altre equació d'estat segons cada cas. Si el que ens interessa es calcular el volum del vapor generalment ens decantarem per la equació cúbica de Patel-Teja-Valderrama, mentre que si el que volem calcular es el volum del líquid, ens decantarem per la equació quíntica de Koziol. En el cas de que es vulgui calcular el volum en la fase gas, es a dir a temperatura superior a la temperatura crítica la millor elecció segueix sent la cúbica de Patel-Teja-Valderrama.

- Després d'observar el comportament en la zona de saturació, s'elabora un nou full de càlcul MS-Excel per tal de calcular els paràmetres de l'equació quíntica de Koziol. Una vegada elaborat, es troben valors de paràmetres de l'equació de Koziol partint d'altres punts de saturació de referència (es a dir els valors de T_0 i P_0 , v'_0 , v''_0) i amb aquests nous paràmetres s'observa el comportament de la quíntica per a predir les propietats de saturació. Aquests resultats es comparen els resultats obtinguts amb els paràmetres de la T_0 de l'article de Koziol [7] i amb les equacions d'estat cúbiques.

En aquest apartat ens adonem de la importància del punt de saturació T_0 que agafem. De bon començament el punt de saturació no pot ser un punt qualsevol ja que en el cas de que fos així podríem tenir problemes amb l'obtenció dels paràmetres de l'equació d'estat de Koziol. Això és degut al paràmetre δ ($d = \delta \cdot b$). Si $\delta \geq 1,5$ implica que la temperatura de Boyle predita per l'Equació d'estat de Koziol agafi valors absurds (per exemple valors negatius, quan la temperatura de Boyle és un valor força elevat, de l'ordre de 2,2 vegades la temperatura crítica). Quan el càlcul del paràmetre m_2 de l'equació de Koziol es basa en l'ús de la temperatura de Boyle [14] de la substància, es veu que el valor de δ ha de ser inferior a 1,5 sinó el càlcul és impossible de realitzar ja que el full MS-Excel no convergeix. De fet si s'analitza la taula de paràmetres dels 50 fluids donats en l'article original d Koziol [7], Taula 5.2 del projecte, ja es veu que tots els fluids tenen un valor de δ inferior a 1,5 (concretament tots els fluids tenen $1 < \delta < 1,5$). El que és sorprenent és que Koziol en el seu article original no comentí aquest fet i aquesta restricció en el valor de límit de δ que s'ha de tenir en compte a l'hora de cercar els paràmetres.

S'ha observat que el punt de saturació inicial sembla que depenent d'on l'agafem desfasi la gràfica d'errors depenent de si la temperatura es superior o inferior a la T_0 original de Koziol. D'aquesta manera si agafem els paràmetres de l'equació d'estat obtinguts a una temperatura T_0 inicial superior a la que agafa Koziol, obtindrem millors resultats predictius de la corba de saturació desde aquesta temperatura fins la temperatura crítica mentre que en l'interval inferior de temperatures (menors a la T_0 actual) el error en les prediccions creix.

- Com que ja disposem d'un full de càlcul per calcular els paràmetres de l'equació d'estat de Koziol, podem generar paràmetres per a substàncies que no apareixen en l'article original [7], concretament això ho farem pel cas de fluids refrigerants purs.
- Després de tenir totes les dades dels fluids refrigerants purs que s'han considerat en el projecte, alguns ells apareixen en el Reglament de Seguretat en Instal·lacions Frigorífiques [6], es realitza l'estudi de les propietats de termodinàmiques en la zona de saturació i també ampliant l'interval de pressions i temperatures, veient el comportament en les tres fases (líquida, vapor i fase gas).

Pel que fa a la predicció de les propietats de saturació, pel càlcul de la pressió de saturació les equacions cúbiques són les que tenen un millor comportament, concretament l'equació d'estat de Peng-Robinson tot i que en alguns fluids ajusta millor Patel-Teja o Patel-Teja-Valderrama. En la predicció del volum del vapor no queda definit amb certesa si és millor utilitzar la quíntica de

Koziol o la cúbica de Peng-Robinson ja que segons el fluid a tractar es millor una o l'altra. En la predicció del volum del líquid saturat generalment prediu millor la equació d'estat quíntica de Koziol tot i que en algun cas concret s'obtenen millors resultats amb l'equació d'estat cúbica de Patel-Teja-Valderrama.

- Per últim s'ha estudiat amb les equacions cúbiques d'estat de Peng-Robinson i Patel-Teja-Valderrama i amb l'equació quíntica de Koziol la predicció de l'entalpia i l'entropia del vapor i del líquid saturat i l'entalpia de vaporització de tres substàncies: Aigua, CO₂ i R-134a.

En aquest últim estudi del projecte s'ha observat el comportament de les tres equacions d'estat davant de la predicció d'entalpies i d'entropies de vapor i de líquid saturat i entalpies de vaporització. En aquest camp dominen gairebé sempre les equacions d'estat cúbiques tot i que ens hagués agradat estudiar més substàncies per assegurar-ho.

- Finalment comentar que els aspectes medioambientals tinguts en compte en la realització d'aquest projecte han estat els fluids refrigerants purs seleccionats en fer l'estudi: S'han seleccionat i estudiat refrigerants que contenen exclusivament hidrogen, fluor i carboni (HFCs). Els refrigerants CFCs i HCFCs contenen clor, el qual és un dels principals causants que contribueix a l'esgotament de la capa d'ozó, i per tant no s'han estudiat en aquest projecte.

Treball futur

Pel que fa a treball futur, aquest projecte es podria ampliar amb més substàncies i aprofundir una mica més en la predicció d'entalpies i entropies en les fases líquida, vapor i fase gas, ja que en l'estudi de les entalpies i entropies de vapor i de líquid saturat hem observat coses que ens han sorprès bastant i no sabem amb total certesa el que succeeix:

- a) Hem observat que l'entalpia del líquid saturat i l'entropia del líquid saturat, l'Equació de Koziol la prediu amb errors bastant més grans que les dues equacions d'estat, quan hem vist que l'equació de Koziol sempre dona valors molt millors dels factors de compressibilitat i dels volums de la fase líquida
- b) Hem comparat la corba de l'entalpia de vaporització del CO₂ envers la temperatura que dona Koziol en el seu article original [7], Gràfica 10.12, envers la gràfica que s'obté en aquest projecte, Gràfica 10.11. El que ens sorprèn és que ens els càlculs fets en el projecte, l'entalpia de vaporització del CO₂ predita per Koziol doni pitjor que l'equació de Peng-Robinson, en canvi en la gràfica de l'article original passi a l'inrevés.

Finalment, en l'apartat de treball futur podria contemplar-se l'estudi de l'equació d'estat de Koziol al cas de mesclures, on en aquest cas es podria contemplar el considerar mesclures de refrigerants.

13.- BIBLIOGRAFIA

13. BIBLIOGRAFIA

13.1. Llibres

- [1] J.R. Elliot i C.T. Lira. *"Introductory Chemical Engineering Thermodynamics"*, 1st Edition, Prentice-Hall PTR, NJ, (1999).
- [2] Don W. Green i Robert H. Perry: *"Perry's Chemical Engineers' Handbook"*, 8th Edition., Ed. McGraw-Hill (2008).
- [3] R. C. Reid, J. M. Prausnitz & B. E. Poling *"The Properties of Gases and Liquids"*, 4th Edition., Ed. McGraw-Hill, NY, (1987).
- [4] S.I. Sandler: *"Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics"*, 4th. ed., Ed. John Wiley & Sons, Inc., NJ, (2006).
- [5] Chapra, S.C., Canale, R.P.: *"Métodos Numéricos para Ingenieros"*, 3ªed., Ed. McGraw-Hill, México, (1999)

13.2. Reglaments

- [6] RISF 2011: "Reglament de Seguretat per Instal·lacions Frigorífiques i les seves Instruccions Tècniques Complementàries", Reial Decret 138/2011 (BOE. 8 Març 2011).

13.3. Articles tècnics

- [7] Koziol, A. *"Quintic equation of state for pure substances in sub- and supercritical range"*, Fluid Phase Equilibria, 263, pp 18-25, (2008)
- [8] Natalia A. Pino, Luis A. Forero, Jorge A. Velásquez. *"Evaluación de una ecuación de estado cuántica para determinar propiedades termodinámicas de sustancias puras"*, Revista Investigaciones aplicadas N° 7, pp. 1-11. (2010).
- [9] Soave, G.: *"Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state"*, Chemical Engineering Science, **27**, pp.1197-1203 (1972)
- [10] Ding-Yu Peng and Donald B. Robinson: *"A New Two-Constant Equation of State"*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15 (1), pp.59-64 (1976).
- [11] Navin C. Patel and Aymn S. Teja: *"A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures"*, Chemical Engineering Science **vol. 37**, pp 463-473, (1982).
- [12] José O. Valderrama: *"A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Nonpolar Fluids and Their Mixtures"*, Journal of Chemical Engineering of Japan, **23**, pp 87-91, (1990).

- [13] Forero, L.A. , Velásquez, J.A.: “*A Method To Estimate the Patel-Teja Equation of State Constants*”, Journal of Chemical Engineering Dta, **55**, pp 5094-5100, (2010).
- [14] Estrada-Torres, R; Iglesias-Silva, G ; Ramos-Estrada, M ; R. Hall, K: “*Boyle temperatures for pure substances*”, Fluid Phase Equilibria, **258**, pp 148-154 (2007).
- [15] José O. Valderrama, “*The state of the cubic equations of state*”, Ind. Eng.Chem.Res., **42** (8), pp 1603-1618, (2003).
- [16] Aguilera Ricardo, J ; Comas Arias, M; Arias Marten, E; “*Fundamentos teóricos, algoritmos y programación de la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin para la evaluación de densidades de líquidos i vapores saturados en sistemas multicomponentes, hidrocarburos ligeros y sustancias asociadas*”, Tecnología química, Universidad de Oriente.
- [17] Soave, G.: “*A Noncubic Equation of state for the treatment of hydrocarbon fluids at reservoir conditions*”. Ind. Eng.Chem. Res. **34**, pp 3981-3994 (1995)
- [18] Soave, G. “*An Efective modification of the Benedict-Webb-Rubin equation of state*” , Fluid Phase Equilibria **164**, pp 157-172 (1999)
- [19] Valderrama, J ; L. de la Puente, J; “*Funcionalidad de la temperatura en ecuaciones de estado para la predicción de propiedades termodinámicas de Refrigerantes.*”, Revista Ingeniería química, **20**, pp 30-43 (2001).
- [20] Valderrama, J; “*The legacy of Johannes Diderik van der Waals, a hundred years after his Nobel Price for physics.*” The Journal of Supercritical Fluids **55**, pp 415-420 (2010)

13.4. Apunts docents

- [21] Miquel Masalles, J : “*Apunts docents d'Enginyeria Tèrmica I*”, Curs Acadèmic 2010-11, EPSEVG, UPC (2010)

13.5. Pàgines web

- [22] <http://www.akiti.ca/PolyRootRe.html>.

Contingut: Aplicatiu utilitzat per a trobar les arrels de la quàntica mentre no es disposava del MS-Excel corresponent.

Data de consulta: 13/3/2012

- [23] <http://eltamiz.com/2012/02/16/premios-nobel-fisica-1910-johannes-diderik-van-der-waals/>

Contingut: Web utilitzada per fer una petita introducció històrica.

Data de consulta: 15/4/2012

- [24] https://www.e-education.psu.edu/png520/m10_p4.html

Contingut: Web utilitzada per fer una petita introducció històrica a les equacions d'estat.

Data de consulta: 15/4/2012

- [25] https://www.e-education.psu.edu/png520/m11_p2.html

Contingut: Web utilitzada per fer una petita introducció històrica a les equacions d'estat.

Data de consulta: 15/4/2012

- [26] https://www.e-education.psu.edu/png520/m10_p5.html

Contingut: Web utilitzada per fer una petita introducció històrica a les equacions d'estat.

Data de consulta: 15/4/2012

- [27] <http://webbook.nist.gov/>

Contingut: Web utilitzada per fer cercar les dades experimentals de pressió, temperatura, volum específic, entalpia, entropia, entalpia de vaporització tant de la fase vapor, líquida com de la fase gas de les diferents substàncies estudiats en aquest PFC. També s'ha usat per a cercar els paràmetres de les diferents substàncies com P_c , T_c , v_c , Temperatura normal d'ebullició, factor acèntric, pes molecular, ...

Data de consulta: Durant tota la realització del PFC (Febrer – Juny 2012)